

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ИНСТИТУТ ФИЗИКИ**  
*Кафедра оптики и нанофотоники*

**С.С. ХАРИНЦЕВ**

# **ОПТИЧЕСКИЕ АНТЕННЫ**

**Учебно-методическое пособие**

**Казань – 2015**

**УДК 535.3**  
**М2.ДВ6**

*Принято на заседании кафедры оптики и нанофотоники  
Протокол № 20 от 03 марта 2015 года*

**Рецензент:**

доктор физико-математических наук, профессор **В.В. Самарцев**  
Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН

**Харинцев С.С.**

**Оптические антенны** / С.С. Харинцев – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 53 с.

Учебно-методическое пособие освещает физические принципы взаимодействия света и вещества за пределами дифракционного предела Аббе и знакомит читателя с новой парадигмой в современной оптике – *оптическими антеннами*. Пособие дает элементарное представление о ближнем оптическом поле, гигантском усилении электромагнитного поля вблизи металлических наноструктур, субволновом пространственном разрешении на оптических частотах, поверхностных плазмонах и методах создания оптических антенн. Кратко рассказывается о применении оптических антенн в: 1) спектроскопии одиночных молекул и/или их групп, 2) фотовольтаике, 3) светодиодах и др.

© Харинцев С.С., 2015

© Казанский университет, 2015

## ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие фундаментальной и прикладной оптики за последние полвека связано с двумя важными открытиями – созданием лазера в 1960 г. и атомно-силового микроскопа в 1982 г. *Когерентное* электромагнитное излучение легло в основу целого ряда новых научных дисциплин, таких как: фотоника, квантовая оптика, электрооптика, оптоэлектроника и др. Эти направления объединены общей целью – изучением взаимодействия когерентного света и вещества на расстояниях  $r$  больше длины волны света  $\lambda$ , т.е.  $r \gg \lambda$ . Благодаря новому состоянию света удалось осуществить технологический прорыв во многих междисциплинарных областях: материаловедении, телекоммуникациях, медицине, биологии и т.д. Другим важным фундаментальным свойством света явилась возможность его локализации в пределах длины волны. Чтобы управлять светом на таких масштабах необходимо было создать устройство с *субволным* ( $r < \lambda$ ) размером и позиционировать его на расстоянии нескольких нанометров от объекта, вокруг которого такая локализация (англ. – «*photonic confinement*») имеет место. С помощью такого устройства стало возможным манипулировать оптическими полями на наношкале, точно так же как линзы и дифракционные решетки управляют волновым фронтом электромагнитного излучения в классической оптике. Такие устройства, которые могут сильно отличаться по дизайну и физическим свойствам, называют *оптическими антеннами*.

На практике, в зависимости от контекста, часто используют синонимы этого термина – зонд, тип, игла. Благодаря оптическим антеннам удалось не только исследовать механизмы и понять природу взаимодействия света и вещества на наношкале, но и создать наноразмерные оптические устройства, такие как наносенсоры, плазмонные волноводы, фотонные диоды и т.д., которые уже широко используются в повседневной жизни. Оптические антенны открыли путь к новой области в современной оптике – *нанофотонике*, в которой основным предметом исследования являются: локализованный свет (англ. – «*light*

confinement»), квантово-ограниченные материалы (англ. – «matter confinement») и фотопроцессы на наномасштабе.<sup>1-6</sup> В том случае, когда речь идет только о распространении света на субволновых масштабах эту область называют *нанооптикой*. Нанопотоника тесно связана с другим важным направлением – *наноплазмоникой*, в которой изучаются вопросы генерации, распространения и детектирования волн зарядовой плотности в металлических наноструктурах – *поверхностных плазмонах*.<sup>2,7</sup> В настоящем пособии основное внимание будет

**Оптическая антенна** – физический объект (молекула, квантовая точка, наночастица, волновод и т.п.), который управляет эффективностью преобразования распространяющейся электромагнитной волны в локализованные (не распространяющиеся!) моды и обратного преобразования локализованных мод в распространяющиеся электромагнитные волны.

уделено *плазмонным* (металлическим) наноантеннам в оптическом диапазоне. Приставка «нано» часто используется, чтобы подчеркнуть характеристический размер (<100 нм) *активного элемента* (англ. – «hot spot» или «feed gap») антенны. Такие антенны наилучшим образом демонстрируют эффекты локализации и усиления оптического поля. Однако высокие омические потери, которые проявляют себя в форме джоулева тепла, ограничивают их использования для транспорта локализованной энергии. По этой причине в последнее время активно исследуются диэлектрические, полупроводниковые, а также гибридные (состоящие из металлических и диэлектрических компонент) наноантенны.<sup>8-12</sup> Последние обеспечивают на сегодняшний день лучшие показатели добротности. В книге<sup>1</sup> впервые дается систематическое описание оптических антенн и которая может быть рекомендована читателю для детального знакомства с этим направлением. Сегодня оптические антенны формируют важную нишу в современной оптике и технологическую платформу в прикладной фотонике и оптоэлектронике.

Без потери общности, можно утверждать, что оптические антенны выполняют роль катализатора электромагнитной энергии. Локализация последней обеспечивает доступ к высоким пространственным частотам  $k$  в соответствии с принципом неопределенности:

$$\Delta r \Delta k \sim 1, \quad (1)$$

где  $\Delta r$  и  $\Delta k$  пространственная и частотная локализация соответственно. Из уравнения (1) следует, что оптические антенны могут быть использованы для улучшения пространственного разрешения в оптической микроскопии. На сегодняшний день наилучшее разрешение, достигнутое в оптическом диапазоне с помощью комбинационного рассеяния света, составляет  $\sim 0.5$  нм.<sup>13</sup>

**Нанопотоника** изучает взаимодействие света и вещества на масштабах меньших длины волны света

Другой важной функцией оптической антенны является увеличение сечения оптических процессов – флуоресценции, комбинационного рассеяния света, генерации высших гармоник и др. Это значит, что оптическая антенна

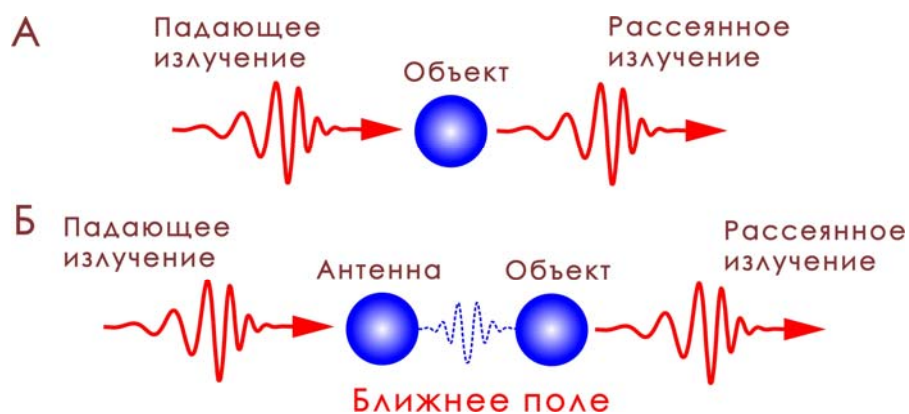


Рис. 1. А – Взаимодействие света и вещества, Б – взаимодействие света и вещества через ближнее оптическое поле.

может существенно изменить окружающую среду вокруг излучателя/поглотителя и, таким образом, увеличить скорость спонтанной эмиссии возбужденного атома (эффект Парсела<sup>1,10,14,15</sup>).

Оптическая антенна, как новая парадигма в оптике,<sup>12</sup> принципиально меняет схему взаимодействия света и вещества (см. рис. 1 А). В классической оптике электромагнитная волна непосредственно взаимодействует с физическим объектом (атом, молекула, квантовая точка и т.д.) и, как будет показано ниже, эффективность такого взаимодействия является чрезвычайно низкой. В нанооптике электромагнитная волна взаимодействует с антенной, которая через ближнее поле взаимодействует с изучаемым объектом (см. Рис. 1Б). Такое упрощенное представление не совсем корректно. В действительности наличие антенны

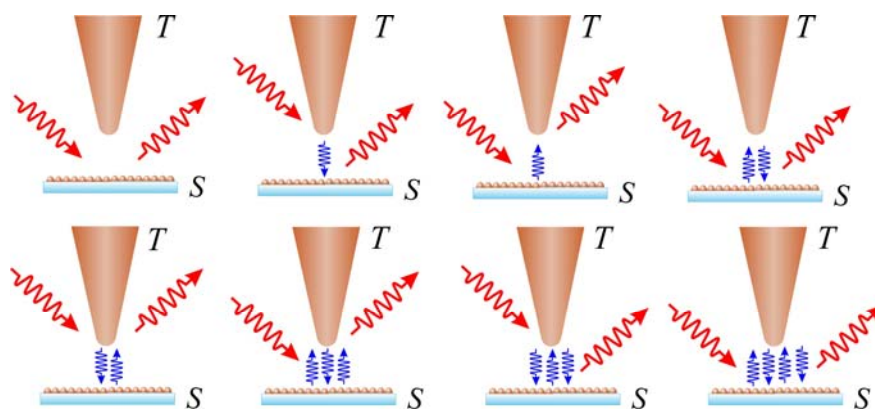


Рис. 2. Диаграммы рассеяния света в системе зонд-образец.

вблизи объекта «меняет» его физические свойства (например, поляризуемость). С другой стороны, сам объект оказывает влияние на антенну и т.д. Таким образом, взаимодействие в системе «зонд-образец» можно рассматривать в виде последовательности возмущений, как показано на рисунке 2. Математически рассеянное поле может быть представлено в виде ряда<sup>12</sup>

$$E = E_T + E_S + E_{TS} + E_{ST} + E_{STS} + E_{TST} + E_{STST} + E_{TSTS} \dots \quad (2)$$

где  $E_S$  и  $E_T$  – рассеянное и/или излучаемое поле от образца и зонда соответственно.  $E_{ST}$  – поле, рассеянное образцом и затем излучаемое зондом,  $E_{TS}$  – поле, рассеянное зондом и излучаемое образцом. Многократные акты переизлучения и рассеяния учитываются в виде членов более высокого порядка. В большинстве случаев задача значительно упрощается благодаря *априорной* информации о способе возбуждения и регистрации в системе «зонд-образец». Это значит, что если излучение вводится в систему через апертуру зонда, то доминирующим будет член  $E_{TS}$ . В другом случае, когда освещается образец, а рассеянное излучение собирается или переизлучается зондом, остается член  $E_{ST}$ .

## БЛИЖНЕЕ ОПТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

*Оптика затухающих волн* (англ. – «evanescent optics») раздел нанооптики, в котором изучаются процессы генерации и детектирования оптического поля в ближней зоне  $kr < 1$ .<sup>16</sup> Математически экспоненциально затухающее осциллирующее поле можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{r}, t) &= E_0 \exp\left[-i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)\right] \equiv \\ &\equiv E_0 \exp\left[-i(k_x x + k_y y - \omega t)\right] \exp[-z/d], \end{aligned} \quad (3)$$

где мы предположили  $k_z = -i|k_z| = 1/id$  ( $i = \sqrt{-1}$  – мнимая единица),  $d$  – длина затухания ближнего поля, которая определяется формулой<sup>1,4</sup>

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{(n \sin \theta)^2 - 1}}, \quad (4)$$

$n$  – показатель преломления среды, в которой распространяется падающее излучение под углом  $\theta$  к поверхности раздела двух сред. Значения величины  $d$  в оптическом диапазоне лежат в диапазоне 50 – 100 нм.

**Ближнее поле** – электромагнитная волна, для которой хотя бы одна компонента волнового вектора является мнимой

Таким образом, ближнее поле не распространяется в пространстве. Благодаря тому, что одна из компонент волнового вектора  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  является мнимой, другие компоненты в силу закона сохранения энергии

$$k^2 \equiv (2\pi/\lambda)^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (5)$$

могут быть больше модуля волнового вектора  $k$ , т.е.

$$k_x > k \quad \text{и} \quad k_y > k,$$

и, таким образом,

$$\lambda_x < \lambda \quad \text{и} \quad \lambda_y < \lambda.$$

Другими словами, расширяется спектр пространственных частот и как следствие улучшается пространственное разрешение.

Важно отметить, что ближнее поле не является поперечным. Импульс фотона ближнего поля определяется не длиной волны  $\lambda$ , а его пространственной локализацией  $\Delta r$  (1-10 нм),<sup>1,8,10,12,17,18</sup> т.е.

$$p = h/\Delta r. \quad (6)$$

Это значит, что импульс фотона ближнего поля может на 2-3 порядка быть больше импульса обычного фотона и, таким образом сопоставим с импульсом

Электромагнитная волна в свободном пространстве представляет собой суперпозицию плоских и затухающих волн

электрона. С физической точки зрения это означает, что резонансное поглощение ближнеполевого фотона двухуровневым атомом изображается не вертикальным переходом на энергетической диаграмме, а «диагональным»<sup>10,11</sup>. Другими словами, электронный переход определяется не только начальным и конечным состояниями атома, но и самим переходом. Фотон ближнего поля открывает новые каналы взаимодействия, которые для обычного фотона с импульсом  $p = h/\lambda$  запрещены правилами отбора.<sup>8,10,12</sup> Эти эффекты изучены в



контексте фотоэлектронной эмиссии шероховатых поверхностей<sup>19</sup> и однофотонной фотолюминесценции металлических наноструктур.<sup>20</sup>

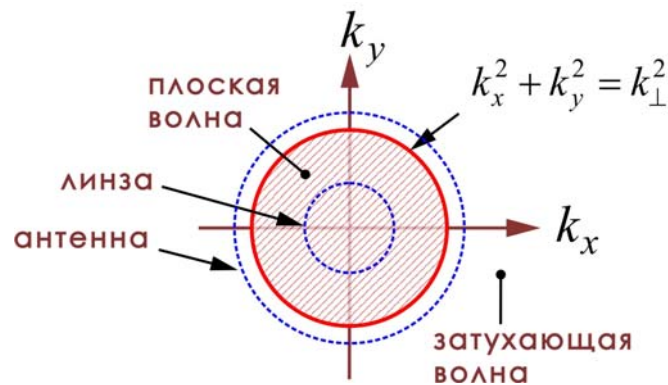


Рис. 3. Классификация электромагнитной волны в  $k$ -пространстве.

В дальнем поле  $kr \gg 1$  компоненты ближнего поля отсутствуют, поэтому можно сказать, что часть информации об объекте необратимо теряется. Оптическая антенна (в классической оптике – линза!) работает как низкочастотный фильтр. Одной из актуальных задач теории антенн является увеличение спектра высоких пространственных частот. На рис. 3 показано представление электромагнитной волны в двумерном  $k$ -пространстве. Уравнение  $k_x^2 + k_y^2 = k_{\perp}^2$  определяет границу между распространяющимися плоскими волнами и затухающими волнами. Как видно из рисунка, в отличие от линзы с помощью антенны можно получить доступ к информации не только с высокими, но и с мнимыми пространственными частотами. Другими словами, оптическая антенна позволяет преодолеть *дифракционный предел Аббе*. Таким образом, оптические антенны значительно расширяют функциональные возможности оптической спектроскопии и микроскопии<sup>1</sup>. Чтобы подчеркнуть тот факт, что информация об излучателе получена на оптических частотах за пределами дифракции, часто говорят о *наноскопии*. Альтернативная возможность генерации ближнего поля связана с явлением полного внутреннего отражения<sup>21</sup> в иммерсионном объективе –

когда между линзой и исследуемым образцом помещается оптически плотная среда, например, масло с показателем преломления  $n = 1.512$ .

Ближнее оптическое поле также используется для генерации поверхностных плазмонов, например, в планарных метал-диэлектрических интерфейсах. Следует напомнить, что свободная электромагнитная волна, падающая на границу раздела двух сред метал-диэлектрик, не может возбудить поверхностный плазмон из-за несовпадения его импульса с импульсом фотона.

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЕТА И ВЕЩЕСТВА

Для того чтобы глубже понять физический смысл оптической антенны рассмотрим процесс резонансного поглощения/излучения фотона с длиной волны  $\lambda$  двухуровневым атомом с разностью энергий  $\Delta E_{01} = hc/\lambda$  (см. рис. 4).

Если длина волны света равна  $\lambda = 500$  нм, то нетрудно оценить размер пространственной локализации такого атома  $\Delta l \sim 0.5$  нм. Это значит, что электронная и фотонная локализация отличаются на три порядка. Из-за дифракции или принципа неопределенности (1) излучение не может быть локализовано лучше чем  $\lambda$ . Такая фундаментальная рассогласованность в масштабах делает процесс, например, поглощения излучения атомом сильно неэффективным.

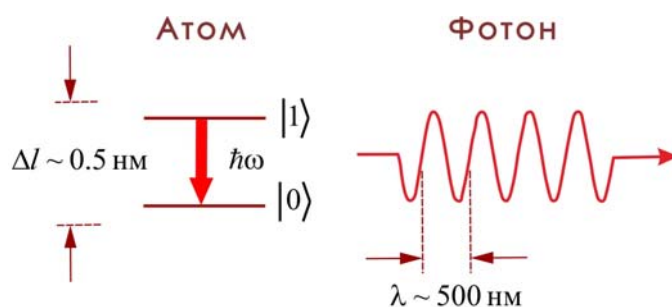


Рис. 4. Двухуровневый атом с пространственной локализацией 0.5 нм, испускающий фотон размером 500 нм.

Другими примерами являются процессы генерации экситонов в полупроводниках для накопления солнечной энергии и большое время жизни возбуж-

денного состояния квантового излучателя в вакууме. Аналогично, процесс рождения фотона также представляет собой неэффективный процесс. Действительно, осциллирующий под действием света диполь  $p = p_0 \cos \omega t$  ( $p_0 = q\Delta l$ ), локализованный в пространстве  $\Delta l$ , может быть представлен следующим образом

$$p = q\Delta l \cos \omega t = I\omega\Delta l \cos \omega t, \quad (7)$$

где  $q$  – электрический заряд,  $I$  – амплитуда тока.

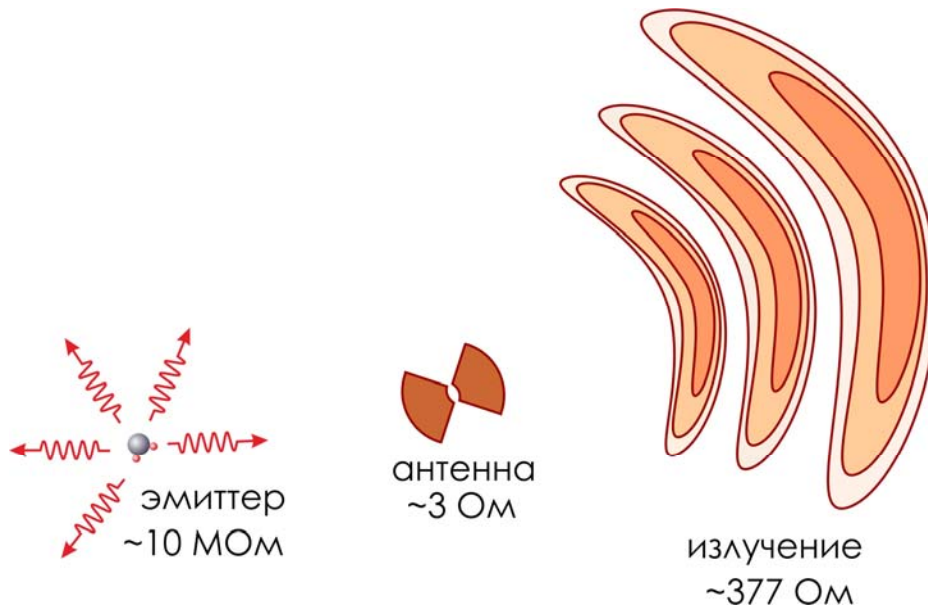


Рис. 5. Излучение эмиттером фотона с помощью оптической антенны.

Полная мощность излучения диполя равна<sup>1,8</sup>

$$P = \frac{\pi}{3} I^2 Z_\omega \left( \frac{\Delta l}{\lambda} \right)^2 = \frac{R_{rad} I^2}{2}, \quad (8)$$

где  $Z_\omega = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} = 377 \text{ Ом}$  – волновой импеданс (аналог импеданса в электрических цепях),  $R_{rad}$  – радиационное сопротивление. Таким образом, неэффективность взаимодействия света и вещества обусловлена квадратичной зависимостью отношения электронной и фотонной локализации или низким радиационным сопротивлением. Это означает, что значительная доля энергии сохраняется

в излучателе, которая в дальнейшем переходит в тепло. С другой стороны, это приводит к большому времени жизни  $\tau$  (несколько наносекунд) возбужденного состояния эмиттера или малой скорости его эмиссии  $\gamma = 1/\tau$ . В течение этого

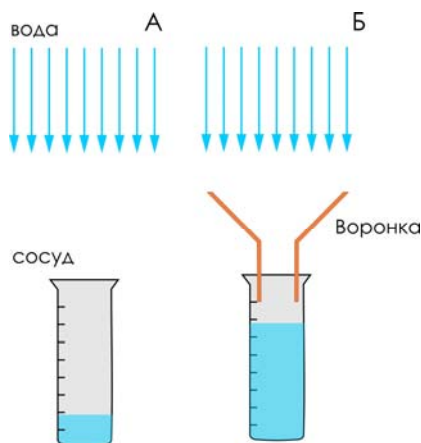


Рис. 6. Механистическая модель для интерпретации согласования импедансов эмиттера (сосуд) и антенны (воронка).

времени возбужденный эмиттер может перейти в «темные» состояния или передать энергию по альтернативным неизлучательным каналам. Таким образом, одной из важных функций оптических антенн является улучшение эмиссионной способности эмиттера или увеличения радиационного сопротивления (см. рис. 5). Как следует из уравнения (8), мощность излучения сильно возрастает если вместо  $\lambda$  использовать характеристический размер активного элемента элемент антенны (1-10 нм). Одним из нерешенных вопросов является несогласованность импедансов эмиттера и антенны. Импеданс эмиттера (атом или молекула), представленного в форме плоского конденсатора ( $0.2\text{ нм} \times 0.2\text{ нм} \times 0.2\text{ нм}$ ) составляет 10 МОм, тогда как для проводящей (омической)  $\lambda/2$ -антенны – 3 Ом. Механистическая модель на рис. 6 дает качественное представление согласования импедансов эмиттера (сосуд) и антенны (воронка) и как следствие эффективности поглощения энергии. Воронка увеличи-

ваает радиационное сопротивление  $R_{rad}$  и, следовательно, сечение взаимодействия излучения с веществом.

В контексте квантовой механики импеданс антенны связан с локальной плотностью электромагнитных состояний и действие антенны направлено на увеличение этой величины.<sup>14,22</sup>

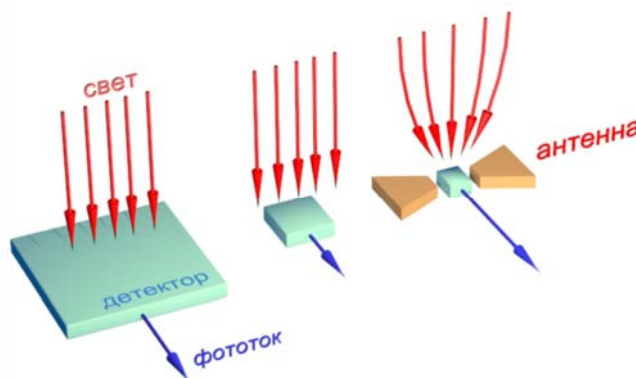


Рис. 7. Фотодетектирование.

В качестве примера рассмотрим процесс генерации тока под действием света (см. рис. 7). Чувствительность и быстродействие фотодетектирования зависит от площади детектора  $S$ . В частности, шумовой ток масштабируется как  $\sqrt{S}$ .<sup>1,8</sup> Однако дальнейшее уменьшение площади детектора ограничено дифракцией света. То же самое справедливо для толщины детектора – сечение поглощения резко падает при уменьшении толщины детектора. Использование оптической антенны позволяет уменьшить площадь детектора на два порядка и увеличить его чувствительность по крайней мере на один порядок. Таким образом, оптическая антенна работает как «катализатор» электромагнитной энергии, при помощи которого существенно улучшается добротность квантовоограниченных материалов и наноразмерных оптических устройств.

## ДИФРАКЦИОННЫЙ ПРЕДЕЛ АББЕ И СУБВОЛНОВОЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАЗРЕШЕНИЕ

Разрешающая способность оптического прибора определяется как такое минимальное расстояние  $\Delta x$  между двумя точками, при котором главный дифракционный максимум изображения первой точки совпадает с первым дифракционным минимумом изображения второй точки, т.е.:

$$\Delta x = 0.61 \frac{\lambda}{NA}, \quad (9)$$

$NA = n \sin \varphi_{\max}$  – числовая апертура,  $n$  – показатель преломления,  $\varphi_{\max}$  – угол апертуры (см. рис. 8А). Таким образом, улучшить пространственное разрешение в оптической микроскопии можно тремя способами: 1) уменьшить длину волны света  $\lambda$ , 2) увеличить показатель преломления среды  $n$  и 3) уменьшить фокусное расстояние линзы  $f$  или увеличить угол апертуры  $\varphi_{\max}$ . При заданной геометрии оптической системы дифракционный предел Аббе приблизительно равен  $\sim \lambda/2$ .

Идея преодолеть дифракционный предел в оптической микроскопии впервые была высказана ирландским физиком Эдвардом Синджем (Edward Synge)<sup>1,10,11</sup>. 22 апреля 1928 г. в письме к А. Эйнштейну он описал микроскопический метод, в котором оптическое поле, рассеиваемое субволновой частицей, рассматривается в качестве локализованного источника света (см. рис. 8Б). Отвечая на это письмо, А. Эйнштейн сообщил, что этот элегантный способ улучшения пространственного разрешения не противоречит физическим законам, но к сожалению, не может быть реализован на практике. Действительно, поместить субволновую частицу с диаметром  $d < \lambda$  на расстояние  $R \ll \lambda$  от объекта – представляло на тот момент собой трудновыполнимую задачу. Только с появлением сканирующего туннельного микроскопа в 1981 г. и атомно-силового микроскопа в 1982 г. появилась возможность управлять субволновыми объектами на расстоянии несколько нанометров. В 1985 г. Джон Вессель (John Wessel), который не был знаком с работами Э. Синджа, предложил использовать

субволновую частицу в качестве антенны и, таким образом, впервые указал на прямую аналогию с классическими радиочастотными антеннами. В 1988 г. Улрих Фишер (Ulrich Fischer) и Дитер Пол (Dieter Pohl) провели

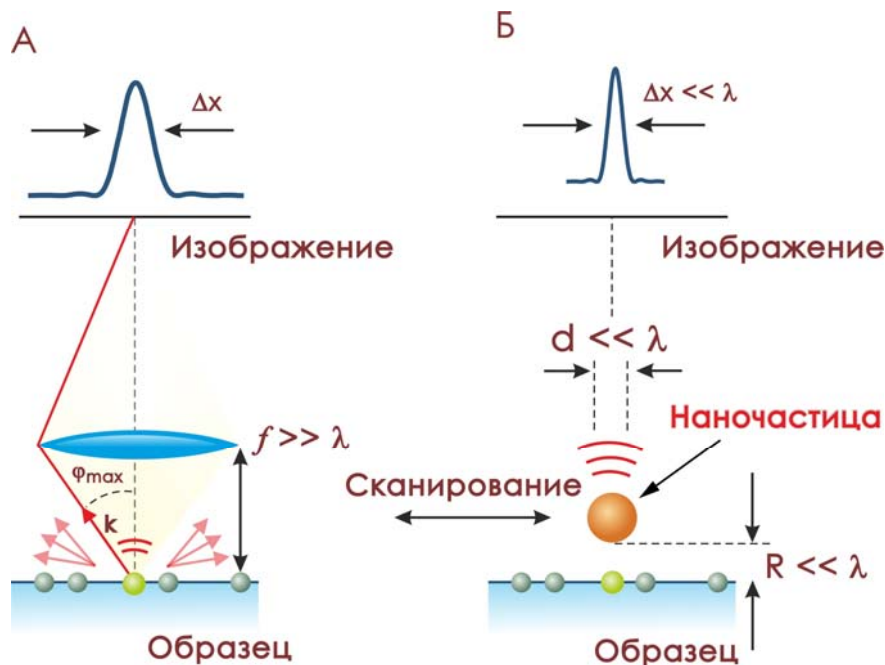


Рис. 8. А – формирование изображения с помощью линзы (А) и наночастицы (Б).

первый эксперимент по получению изображения отверстия диаметром 320 нм в металлической пленке с помощью полистирольной частицы, покрытой золотом (нанооболочка), и продемонстрировали субволновое пространственное разрешение  $\sim 50$  нм.<sup>23</sup> В дальнейшем вместо нанооболочек стали широко использовать металлические конусные антенны<sup>24</sup> для спектроскопии одиночных молекул и оптические ловушки.<sup>25</sup>

Чтобы понять идею получения информации об объекте за пределами дифракции просуммируем две монохроматические волны с близкими пространственными высокими частотами  $k_1$  и  $k_2$ , т.е.  $k_1 \approx k_2$ :

$$I(x) = I_0 [\sin k_1 x + \sin k_2 x] = 2I_0 \cos\left(\frac{k_1 - k_2}{2} x\right) \sin\left(\frac{k_1 + k_2}{2} x\right), \quad (10)$$

где  $I_0$  – амплитуда волны. Таким образом, результирующее поле  $I(x)$  представляет собой волну с частотой  $(k_1 + k_2)/2 \approx k_1$ , которая модулируется медленной огибающей с частотой  $(k_1 - k_2)/2$ . В этом примере частота  $k_1$  соответствует тонкой структуре образца (структурные элементы образца меньше длины волны света  $\lambda$ ), частота  $k_2$  – оптической антенне (см. рис. 9). Если волновой вектор отраженного света находится в указанном диапазоне, т.е.  $k \in [-k_0, k_0]$  (где  $k_0$  – предельный волновой вектор отраженного света), то такой свет называют

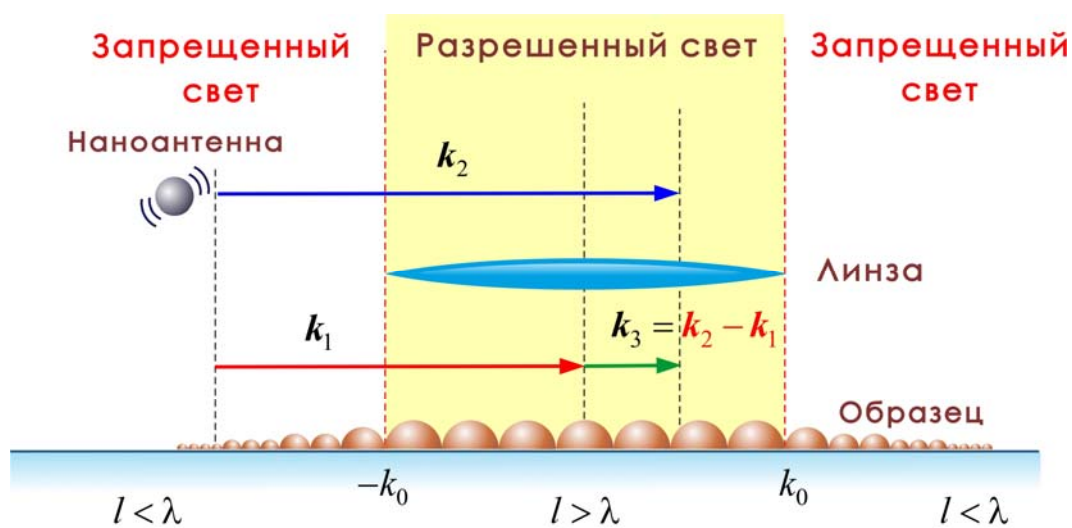


Рис. 9. Механизм визуализации высоких пространственных частот за пределами дифракции.

разрешенным светом, в противном случае – запрещенным.<sup>1</sup> Обе частоты  $k_1$  и  $k_2$  лежат за пределами диапазона  $[-k_0, k_0]$  и поэтому не могут быть визуализированы с помощью традиционных оптических систем. Однако благодаря явлению *волнового смещения* (эффект Муара<sup>4</sup>) оптической антенны и субволновой структуры возникает низкочастотная огибающая мода  $k_3$ , которая может быть зарегистрирована с помощью обычной линзы (см. рис. 9). При интерпретации оптических изображений важно учитывать, что это изображение содержит информацию как об объекте, так и об антенне. Таким образом, волновое смеше-



ние с помощью антенны трансформирует запрещенный свет в разрешенный свет (см. рис. 9).

**Пространственное разрешение в оптике ближнего поля не зависит от длины волны света  $\lambda$  и определяется только характеристическим размером активного элемента оптической антенны.**

Разброс пространственных частот  $\Delta k$  в случае линзы (рис. 8А) определяется формулой:

$$\Delta k = 4\pi \frac{NA}{\lambda}. \quad (11)$$

Перемножая (9) и (10), мы приходим к принципу неопределенности (1), который не нарушается и для сильно локализованных оптических полей. Тем не менее, формулы (9) и (11) в оптике ближнего поля не работают. Зависимость от длины волны в этих формулах заменяется на характеристический размер активного элемента оптической антенны.

## **ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ И ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОПТИЧЕСКИХ НАНОАНТЕНН**

Оптические антенны, по аналогии с их радиочастотными аналогами, предназначены для передачи информации и энергии между свободно распространяющейся электромагнитной волной и локализованным излучателем или поглотителем. Однако использовать элементы классической теории антенн в оптике нужно с крайней осторожностью. Несмотря на то, что уравнения Максвелла масштабно инвариантны в вакууме, т.е. не зависят от длины волны, свойства среды на оптических частотах сильно меняются. В частности, структурные элементы оптических антенн, состоящие из металла, не являются идеальными проводниками из-за скин-эффекта.<sup>1</sup> Характерные размеры этих элементов сопоставимы или даже меньше скин-слоя металлов – несколько десятков наномет-

ров. Это значит, что электромагнитные поля могут проникать внутрь этих элементов и индуцировать в них объемные токи. Кроме того, для ряда металлов (медь, золото, серебро) могут возбуждаться плазмонные моды, длина волны которых значительно меньше длин волн свободно распространяющегося излучения в вакууме. Из теории антенн известно, что структурные элементы

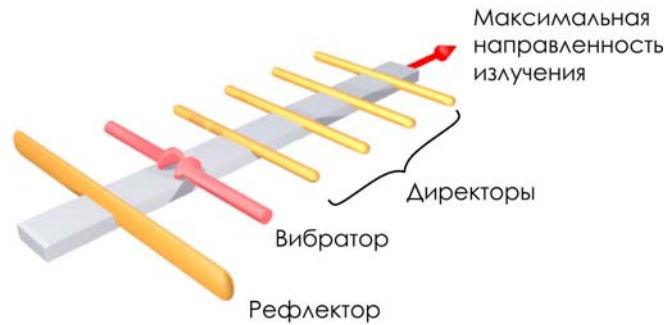


Рис. 10. Принципиальная схема антенны Яги-Уда.

антенны масштабируются пропорционально длине волны излучения. Например, полуволновая антенна имеет длину  $L = \lambda/2$ . Это правило не работает для оптических антенн из-за резонансного поведения электронной плазмы в металле на оптических частотах. Параметр  $L$  будет зависеть от плазменной длины волны  $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p = 2\pi c\sqrt{\epsilon_0 m_e/e^2 n_e}$ . Это значит, что структурные элементы в оптических антеннах масштабируются в соответствии с эффективной длиной волны  $\lambda_{eff}$ <sup>1,8,12,17</sup>:

$$\lambda_{eff} = a + b \frac{\lambda}{\lambda_p}, \quad (12)$$

где  $a$  и  $b$  – геометрические форм-факторы. Таким образом, структурные элементы в оптических полуволновых антеннах масштабируются как  $\lambda_{eff}/2$ . Разница между  $\lambda$  и  $\lambda_{eff}$  зависит от геометрических параметров антенны и для большинства металлов отличается в 2-5 раз. Другим важным отличием является

механизм, который связывает излучатель/поглотитель с антенной. В радиочастотной антенне это происходит с помощью линии передач, импеданс которой согласован с импедансом излучателя/поглотителя. На оптических частотах ситуация кардинально меняется из-за малых размеров излучателя/поглотителя. По этой причине оптические антенны часто выглядят как атомы, молекулы, квантовые точки и т.д. Кроме того, проблема согласования импедансов в оптических антеннах является основополагающей при их проектировании. Дизайн оптических и радиочастотных антенн направлен на оптимизацию передачи энергии между локализованным источником и свободным излучением. В качестве примера на рисунке 10 приведена радиочастотная антенна Яги-Уда, обладающая максимальной направленностью излучения благодаря рефлектору и

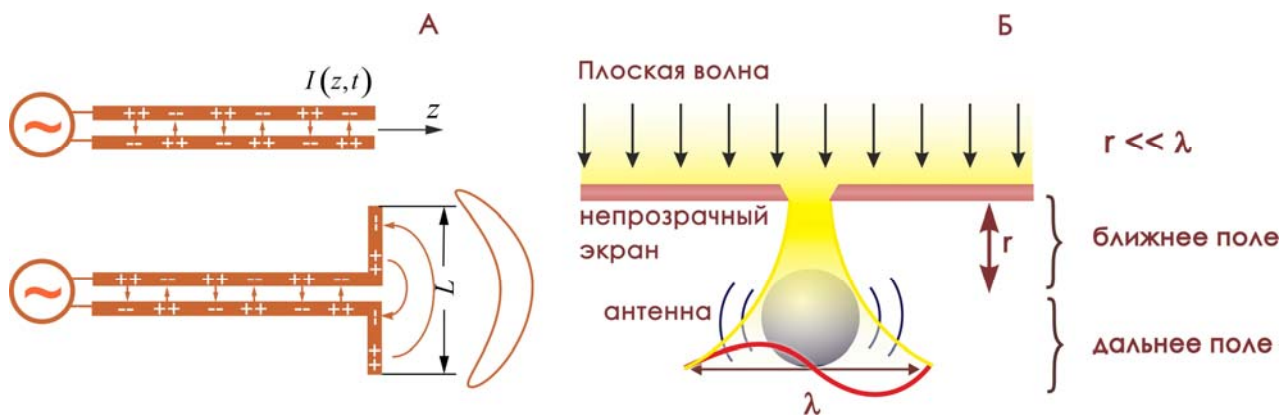


Рис. 11. А – дипольная антенна, Б – прохождение плоской волны через субволновое отверстие с помощью антенны-наночастицы.

директорам, на которых деструктивная и конструктивная интерференция достигаются соответственно. Существует оптический аналог антенны Яги-Уда, состоящий из наноразмерных плазмонных структурных элементов. Важно отметить, что функциональные возможности оптических антенн значительно превосходят возможности радиочастотных аналогов. В частности, они используются в качестве катализатора различных фотофизических процессов, например, при рождении/рекомбинации электрон-дырочных пар в фотовольтаике и светодиодах. Оптические антенны создают аномально большие градиентные

электрические поля, сравнимые с внутриатомными полями, которые могут оказывать влияние на скорости излучения и поглощения атомов и молекул.

Чтобы глубже понять физический механизм излучения антенной электромагнитной волны, рассмотрим *дипольную антенну* (см. рис. 11А), состоящую из высокочастотного источника и двух линий передач. Главными отличительными признаками радиочастотных антенн являются: 1) линии передач – идеальные проводники, 2) их толщина и размер активного элемента (например, вибратора на рис. 10) гораздо меньше длины волны. Предположим, что распределение токов  $I(z,t)$  является синусоидальным. Если все элементы линии передач находятся в непосредственной близости, то такая система не излучает, поскольку токи в соседних проводах находятся в противофазе. При этом между проводами существует локализованное ближнее поле и система практически не излучает. Если оба конца раздвинуть в противоположные стороны на  $90^\circ$ , электрическое поле между открытыми концами сильно искажается вдоль круговых траекторий. Как только ток достигает открытого конца, силовые линии электрического поля замыкаются, и волна покидает антенну. Для полуволновой антенны размер открытого конца равен  $\lambda/2$  и, соответственно,  $L = \lambda$ . Мощность, излучаемая антенной, определяется реальной частью импеданса антенны  $R_a$ , которая включает потери на излучение  $R_{rad}$  и омические потери  $R_{ohm}$ . Для радиоволн последняя составляющая импеданса пренебрежимо мала, поэтому мощность излучения определяется соотношением (8).

Рисунок 11Б иллюстрирует принцип работы оптической антенны. Свет через субволновое отверстие в непрозрачном экране не проходит. В окрестности апертуры возникает оптическое ближнее поле, т.е.  $k_z = i|k_z|$  и  $k_x > k$ ,  $k_y > k$ . Если в результате волнового смещения с оптической антенной выполняются условия:  $k_x < k$  и  $k_y < k$ , то  $k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}$ . Таким образом, оптическая антенна делокализует ближнее поле, трансформируя его в свободное распространяющееся излучение.

За последние 20 лет были разработаны различные типы оптических антенн, используемые для решения разных оптических задач. На рис. 12 приведены наиболее популярные виды антенн: А – конусная антенная с субволновой апертурой, Б – конусная плазмонная антенна, В – антенна-наночастица, Г – антенна «галстук-бабочка», Д – конусная антенна с субволновой решеткой в мезоскопической зоне, Е – антенна-димер, Ж – самоподобная антенна, З – антенна-вискер, И – апертурная антенна с плазмонным стержнем, К – конусная

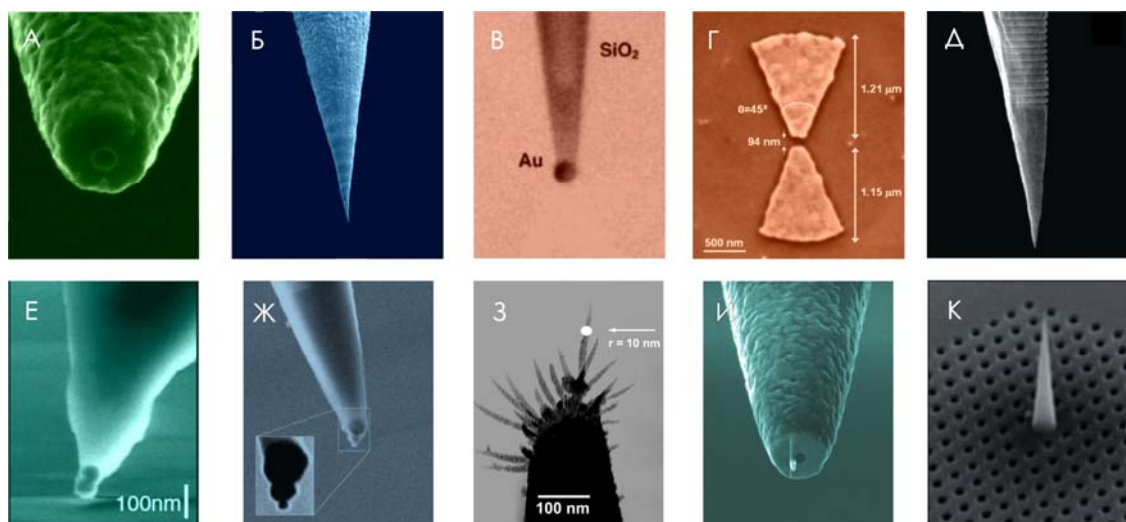


Рис. 12. Типы оптических антенн.

антенна на фотонном кристалле.

Все оптические антенны условно можно разделить на два класса<sup>24</sup>: 1) рассеивающие (англ. – «scattering-type antennas») и 2) резонансные или плазмонные (англ. – «plasmonic-type antennas»). Важно отметить, что функциональность этих антенн связана с коллективным поведением многих частиц (свободных электронов в металле, границы доменных структур и т.д.). Также существует другой класс оптических антенн, в которых используется химическая природа отдельных молекул, например, в результате дипольного взаимодействия возбужденная антенна-молекула передает безизлучательно энергию целевой моле-

куле – резонансная передача энергии Фостера (англ. – «Förster resonance energy transfer»)<sup>1,4</sup>.

Несмотря на принципиальные отличия оптических антенн от их радиочастотных аналогов, для оценки их эффективности в полной мере могут быть использованы величины из классической теории антенн.

Фундаментальным свойством антенны является ее способность работать как в режиме приема, так и в режиме передачи. При работе любой антенны неизбежно возникают диссипативные потери в ее структурных элементах. Уровень этих потерь принято характеризовать величиной, называемой *эффективностью излучения* (англ. – «radiation efficiency»). Эта величина определяется отношением мощности  $P_{rad}$ , излученной системой в дальнюю зону, к полной подведенной мощности  $P$ :

$$\varepsilon_{rad} = \frac{P_{rad}}{P} = \frac{P_{rad}}{P_{rad} + P_{loss}}, \quad (13)$$

где  $P_{loss}$  – полная мощность потерь в материале оптической антенны. Следовательно, для идеальной антенны без потерь  $\varepsilon_{rad} = 1$ . Однако потери имеют место не только в антенне, но и в излучающей/поглощающей системе (в дальнейшем, для краткости мы будем использовать излучатель). По аналогии с (13) для такой системы можно написать:

$$\mu_{rad}^{\circ} = \frac{P_{rad}^{\circ}}{P_{rad}^{\circ} + P_{loss}^{\circ}}, \quad (14)$$

где символ  $\circ$  означает отсутствие антенны вблизи излучателя. Эффективность излучения (13) может быть обобщена с учетом потерь в излучателе:

$$\varepsilon_{rad} = \frac{P_{rad} / P_{rad}^{\circ}}{P_{rad} / P_{rad}^{\circ} + P_{loss}^{\circ} / P_{rad}^{\circ} + (1 - \mu_{rad}^{\circ}) / \mu_{rad}^{\circ}} \quad (15)$$

Из соотношения (15) следует, что в отсутствии потерь в излучателе ( $\mu_{rad}^{\circ} = 1$ ) оптическая антенна может только уменьшать эффективность излучения. Одна-

ко скорость эмиссии излучателя может увеличиваться. Для излучателей с малыми значениями  $\mu_{rad}^{\circ} \ll 1$  антенна может существенно увеличить  $\mu_{rad}$ . Для оценки эффективности передачи излучения от излучателя к поглотителю, т.е. в заданном направлении, целесообразно ввести функцию углового распределения излучаемой мощности  $p(\varphi, \theta)$ :

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} p(\varphi, \theta) \sin \theta d\varphi d\theta = P_{rad}. \quad (16)$$

Степень концентрации излучения в некотором направлении диаграммы характеризуется коэффициентом направленности (англ. – «directivity»):

$$D(\varphi, \theta) = \frac{4\pi}{P_{rad}} p(\varphi, \theta). \quad (17)$$

В том случае, если направление  $(\varphi, \theta)$  не задано, обычно подразумевают направление максимальной направленности, как показано на рис. 10,

$$D_{\max} = \frac{4\pi}{P_{rad}} \max [p(\varphi, \theta)]. \quad (18)$$

Поскольку излучение в дальней зоне является поперечным можно учесть его поляризацию в направлениях  $\mathbf{n}_{\varphi}$  и  $\mathbf{n}_{\theta}$ ,  $(\mathbf{n}_{\varphi} \cdot \mathbf{n}_{\theta}) = 0$ . Таким образом, направленность поляризованного излучения может быть оценена следующим образом:

$$D_{\varphi}(\varphi, \theta) = \frac{4\pi}{P_{rad}} p_{\varphi}(\varphi, \theta) \text{ и } D_{\theta}(\varphi, \theta) = \frac{4\pi}{P_{rad}} p_{\theta}(\varphi, \theta) \quad (19)$$

Очевидно

$$D(\varphi, \theta) = D_{\varphi}(\varphi, \theta) + D_{\theta}(\varphi, \theta). \quad (20)$$

Оптическая антенна позволяет не только управлять направленностью излучения, но и контролировать поляризацию излучаемых фотонов. Функция  $D(\varphi, \theta)$  определяет часть излучения в направлении  $(\varphi, \theta)$ , которое ограничено телесным углом  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ . На больших расстояниях от излучателя  $r \gg \lambda$  часть этого излучения покрывает площадь  $dS = r^2 d\Omega$  при условии, что пространство однородно и изотропно. Таким образом,

$$p(\varphi, \theta) = \frac{dP_{rad}}{d\Omega} = \frac{dP_{rad}}{dS} \frac{dS}{d\Omega} = I(\varphi, \theta) r^2.$$

С учетом (20), выражение (17) может быть записано в виде

$$D(\varphi, \theta) = \frac{4\pi r^2}{P_{rad}} I(\varphi, \theta). \quad (21)$$

По аналогии с линзой для антенны можно ввести понятие *эффективной апертуры*  $S_{eff} = \pi r^2$ . При прохождении через нее свет распространяется в соответствии с законом дифракции. Предположим, что радиус апертуры  $r$  больше длины волны  $\lambda$ . В этом случае теория дифракции дает<sup>1</sup>

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi r}. \quad (22)$$

Покидая апертуру площадью  $\pi r^2$ , размер светового луча на расстоянии  $r$  будет равен  $\pi(r\theta)^2$ . Соответственно интенсивность будет иметь вид

$$I = \frac{P_{rad}}{\pi r^2 \theta^2} = \frac{S_{eff} P_{rad}}{(r\lambda)^2}.$$

Подставляя последнее соотношение в (20) мы получим выражение для апертуры антенны:

$$S_{eff} = \frac{\lambda^2}{4\pi} D(\varphi, \theta). \quad (23)$$

Физический смысл апертуры антенны (23) связан с сечением рассеяния. В случае обратного процесса – когда излучение направлено на антенну, эта величина имеет смысл сечения поглощения.

Комбинируя эффективность  $\varepsilon_{rad}$  и направленность  $D(\varphi, \theta)$  излучения, мы получаем усиление антенны (англ. – «gain»):

$$G = \varepsilon_{rad} D(\varphi, \theta) = \frac{4\pi}{P} p(\varphi, \theta) \quad (24)$$

В теории антенн  $G$  и  $D$  измеряются в децибелах (db).

В оптической области частот применяемые квантовые детекторы имеют субволновые пространственные размеры. Очевидно, что такие малые детекторы



будут иметь малые сечения поглощения  $\sigma$ , т.е. величиной, равно отношению поглощенной детектором мощности  $P_a$  к интенсивности падающего излучения  $I$ :

$$\sigma(\varphi, \theta, \mathbf{n}) = \frac{P_a}{I}, \quad (25)$$

где  $\mathbf{n}$  – направление поляризации падающего излучения. Для детектора, который хорошо описывается в дипольном приближении, сечение поглощения можно записать в виде:

$$\sigma = \sigma^\circ \frac{|\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}|^2}{|\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_0|^2}, \quad (26)$$

где  $\sigma^\circ$  – сечение поглощения в отсутствии антенны,  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{E}_0$  - электрические поля в точке расположения детектора в случае наличия и отсутствия антенны. Таким образом, усиление поглощения соответствует локальному эффекту усиления интенсивности. Существует ряд экспериментальных работ, в которых продемонстрировано увеличение сечения поглощения в  $10^4$ - $10^6$  раз.<sup>8,26-27</sup> Если к каждой молекуле прикрепить антенну, то можно добиться ситуации, когда падающее излучение целиком поглотиться системой, состоящей из таких «одетых» молекул. На этом основан механизм идеального поглотителя света.

Часто на практике используют коэффициент усиления локального электрического поля

$$g = \frac{|\mathbf{E}|}{|\mathbf{E}_0|}. \quad (27)$$

Эта величина показывает, во сколько раз абсолютное значение напряженности электрического поля в данной точке при наличии антенны  $|\mathbf{E}|$  отличается от значения в случае ее отсутствия. Эта величина может принимать значения больше и меньше единицы. Безусловно, для увеличения эффективности детектора эта величина должна быть как можно больше единицы.

Теорема взаимности, которая часто упрощает решение многих задач, утверждает, что антенна, работающая, например, на передачу, в равно степени способна работать в приемном режиме. Это значит, что параметры антенны в приемном и передающем режимах должны быть связаны, а именно:

$$\frac{P_a(\varphi, \theta)}{P_a^\circ(\varphi, \theta)} = \frac{P_{rad}}{P_{rad}^\circ} \frac{D(\varphi, \theta)}{D^\circ(\varphi, \theta)}. \quad (28)$$

В этом выражении  $P_a(\varphi, \theta)$  и  $P_a^\circ(\varphi, \theta)$  – мощности, поглощаемые детектором при наличии антенны и при ее отсутствии, т.е. это характеристики антенны, работающей в приемном режиме. Важно иметь ввиду, что эти мощности непосредственно поглощаются детектором и не учитывают мощность поглощения структурными элементами самой антенны, которая переходит в тепло. В свою очередь,  $P_{rad}$  и  $P_{rad}^\circ$  – интегральные мощности, которые излучаются диполем детектора,  $D(\varphi, \theta)$  и  $D^\circ(\varphi, \theta)$  – коэффициенты направленности при наличии и отсутствия антенны, соответственно.

Другим важным свойством оптической антенны является ее способность менять квантовый выход излучателя или другими словами управлять величиной скорости спонтанной эмиссии. Излучатель характеризуется своим спектром разрешенных энергетических состояний. Все эти квантовые состояния являются стационарными и, излучатель, будучи возбужденным в одно из этих состояний, должен находиться в нем бесконечно долго. Однако у квантового излучателя в возбужденном состоянии существует некоторое конечное, вообще говоря малое время жизни, порядка  $\sim 10^{-8}$  с. Это явление (эффект Парселла<sup>1</sup>) объясняется взаимодействием излучателя с окружающей средой. В простейшем случае такой средой является вакуум, взаимодействуя с которым излучатель испускает фотон и переходит в более низкое разрешенное состояние. Таким образом, изменение скорости спонтанной эмиссии излучателя, помещенного в некоторую неоднородную среду,  $\gamma$ , по сравнению со скоростью этого процесса в свободном пространстве  $\gamma_0$ , принято характеризовать фактором Парселла:

$$F = \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{P_{rad}}{P^0}. \quad (29)$$

Как следует из определения (29), коэффициент Парселла связан с изменением полной мощности  $P_{rad}$ , излучаемой системой, по сравнению с мощностью, излучаемой ей в пустом пространстве  $P^0$ . В данном случае под полной мощностью  $P_{rad}$  понимается мощность, покинувшая систему в отсутствии диссипативных потерь в антенне.

## МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ НАНОАНТЕНН

Для создания оптических антенн обычно используют три основных метода: 1) электрохимическое травление<sup>29-40</sup>, 2) утонение сфокусированным ионным пучком<sup>41</sup> и 3) электронно-лучевая литография.<sup>42,43</sup> Среди этих методов наибольшее развитие получил метод электрохимического травления из-за его простоты и низких экономических затрат. К недостаткам метода можно отнести: 1) выбор электролита для травления антенн из разных металлов, 2) замена электролита после травления антенны, 3) низкая воспроизводимость геометрических параметров и формы оптических антенн при их дизайне. Однако в том

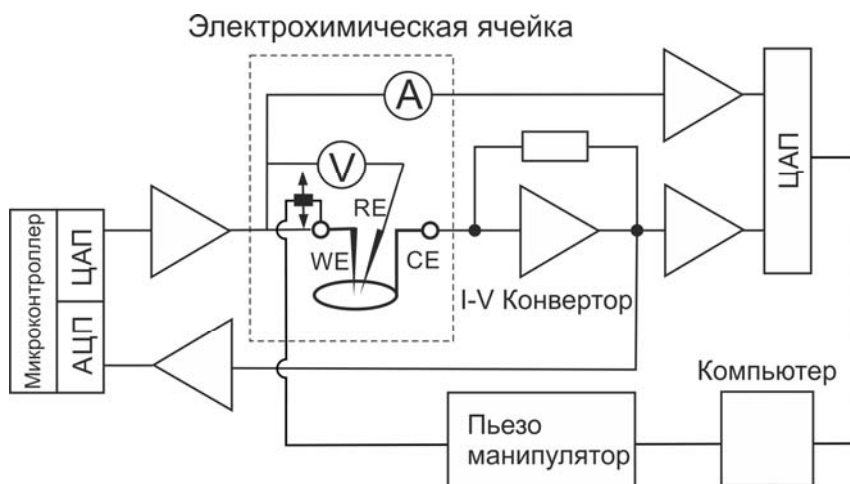


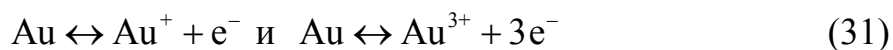
Рис. 13. Принципиальная схема для электрохимического травления оптических антенн.

случае, когда требуется создать золотую конусную антенну, то этот метод является оптимальным, как с точки зрения воспроизводимости геометрических параметров, так и с точки зрения возбуждения в них плазмонного резонанса.

На рисунке 13 приведена принципиальная схема потенциометра для электрохимического травления золотой проволоки. Установка включает следующие функциональные узлы: 1) микроконтроллер, 2) электрохимическую ячейку, 3) пьезоманипулятор и 4) компьютер. Электрохимическая ячейка (см. рис. 14А) состоит из рабочего электрода (WE) – золотая проволока (обычно с диаметром 100 мкм), на которую подается положительный потенциал, электрода сравнения (RE) (например, AgCl), с помощью которого можно измерить потенциал на рабочем электроде и кольцевой электрод (CE) из золота, на который подается отрицательный потенциал. Выбор электролита для каждого металла представляет собой одну из важных задач в дизайне оптических антенн методом электрохимического травления. Процесс структурирования антенны в мениске протекает благодаря следующим механизмам: 1) окислению, 2) комплексообразованию и 3) диффузии.<sup>38,40</sup> Хорошим окислителем для золота являются анионы хлора  $\text{Cl}^-$ , по этой причине в качестве электролита часто используют концентрированную соляную кислоту  $\text{HCl}$  (37%), которая в водном растворе диссоциирует:



Процесс окисления золота протекает путем извлечения неспаренного валентного  $6s$  электрона и двух электронов с оболочки  $5d$  :



с потенциалами окисления  $E_0 \cong 1.68 \text{ V}$  и  $E_0 \cong 1.50 \text{ V}$  соответственно. Динамическое равновесие – переход атомов золота из кристаллической решетки в раствор и обратно – нарушается благодаря комплексообразованию:



в результате которого в водном растворе образуются комплексы гидратированных ионов солей золота (хлорауридов):  $[\text{AuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ,  $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ ,  $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ ,  $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ . Соли золота выпадают в осадок и блокируют доступ анионов хлора  $\text{Cl}^-$  к поверхности металла, в результате чего реакция замедляется. Для того, чтобы процесс травления протекал стационарно необходимо обеспечить циркуляцию раствора в зоне травления (рис. 14Б).

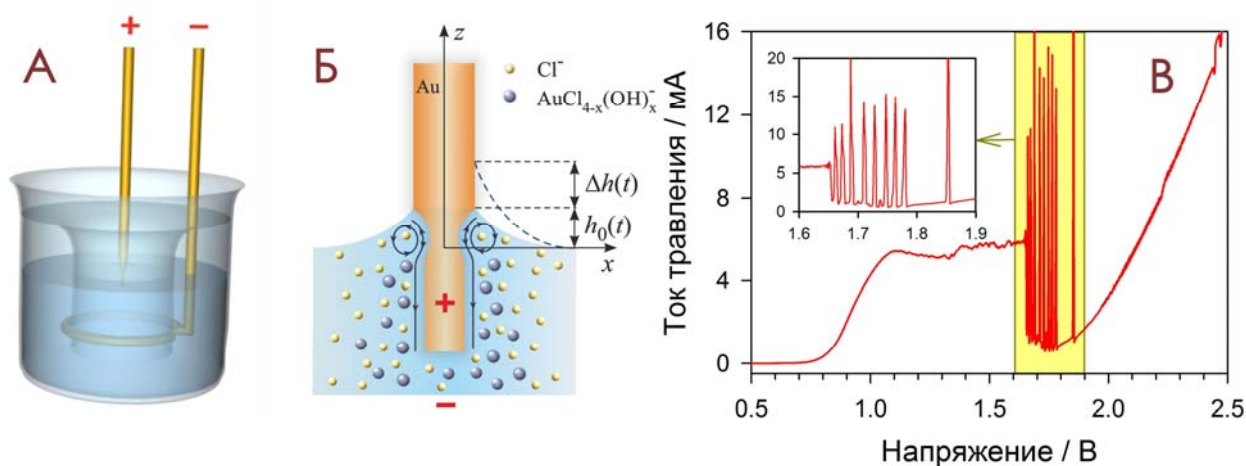


Рис. 14. А – электрохимическая ячейка, Б – механизм травления золотой проволоки в мениске электролита, В – вольтамперная характеристика золотой проволоки в растворе  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1:1).

Из-за градиента концентрации анионов хлора  $\text{Cl}^-$  в области мениска нарушается баланс сил поверхностного натяжения и гравитации. В результате возникает вихревое движение, которое улучшает доступ анионов хлора  $\text{Cl}^-$  к поверхности металла и, как следствие, увеличивается скорость электрохимического травления. Другими словами, возникает градиент диффузии вдоль рабочего электрода. Вольтамперная характеристика золотой проволоки (см. рис. 14В) демонстрирует токовые осцилляции при потенциале выше  $E_0 \cong 1.68 \text{ V}$ . Это связано с эффектом образования пузырьков молекулярного хлора на рабо-

чем электроде. В момент, когда размер пузырька становится критическим, сила Архимеда отрывает его от поверхности металла и в результате ток травления резко увеличивается. Следует отметить, что резкое падение тока травления при потенциале, превышающем  $E_0 \cong 1.68 \text{ В}$ , объясняется эффектом пассивации («обрастанием») поверхности электрода хлорауритами. На рис. 15 показана кинетика тока травления золотой проволоки в растворе соляной кислоты и эталона в объемной пропорции (1:1) при постоянном напряжении 1.8 В. Почти линейная зависимость обусловлена конструкцией электрохимической ячейки (см. рис. 14А), в которой рабочий и кольцевой электроды разделены внутренним стеклянным стаканом без дна. Резкие изменения тока травления, как показано на вставке, обусловлены динамической неустойчивостью мениска, т.е.

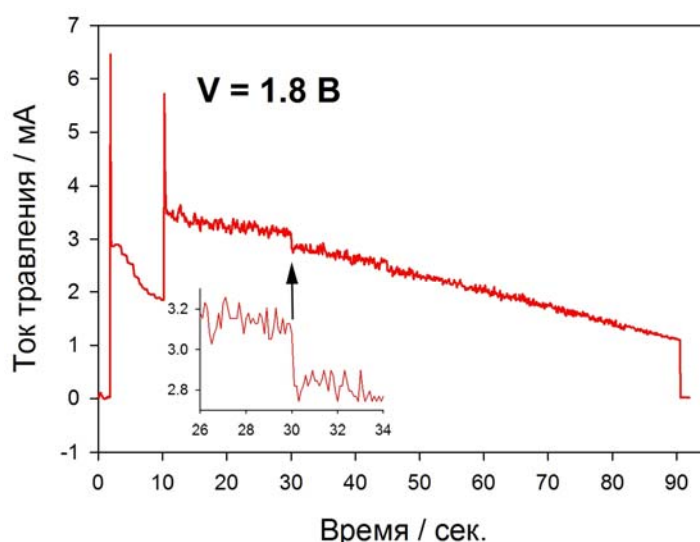


Рис. 15. Кинетика тока травления золотой антенны при постоянном напряжении 1.8 В.

иногда мениск испытывает резкий скачок и его высота (см. рис. 14Б)<sup>38,44,45</sup>:

$$h_0(t) \approx r(t) \ln[4\gamma/r(t)], \quad (33)$$

где  $r(t) = r_0 - vt$  – радиус проволоки в момент времени  $t$ ,  $r_0$  – начальный радиус проволоки,  $v$  – скорость травления; внезапно меняется. Такие бифуркации проявляются в виде ступенчатой структуры на мезоскопической поверхности конусной антенны (см. рис. 16В) Формирование и динамика мениска опреде-

ляются капиллярной длиной  $\gamma = \sqrt{\sigma(E_0)/\rho g}$  (где  $\sigma(E_0)$  – поверхностное натяжение при потенциале  $E_0$ ,  $\rho$  – плотность электролита,  $g$  – ускорение свободного падения).

На завершающем этапе, когда происходит отрыв нижней части проволоки, электрическая цепь размыкается. Время размыкания цепи управляется микроконтроллером и составляет  $>10$  мкс. Эта процедура необходима для предотвращения эффекта перетравливания конусной антенны. После отрыва кончик антенны касается поверхности электролита и через него может идти ток. Кроме того, из-за поверхностного натяжения на мезоскопической поверхности антенны образуется капля электролита, которая в дальнейшем должна быть удалена с помощью дистиллированной воды. В противном случае на ее поверхности после высыхания образуются кристаллы солей, которые ухудшают добротность антенны. Чтобы избежать этих двух нежелательных эффектов антенна синхронно – с отключением электрической цепи – извлекается из электролита с помощью пьезоманипулятора.

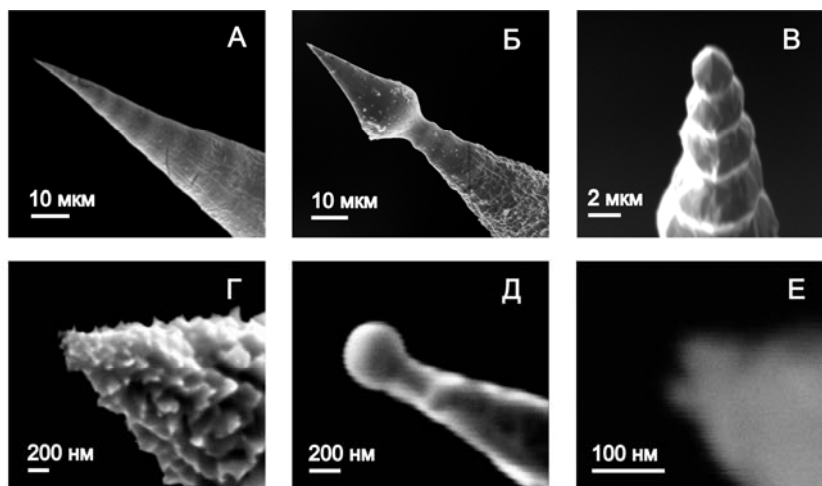


Рис. 16. Дизайн оптических антенн с помощью электрохимического травления.

Одним из способов улучшения воспроизводимости антенн является управление динамикой мениска. Это можно сделать путем изменения напряже-

ния на рабочем электроде, подавая, например, импульсы квадратной формы. В этом случае мениск совершает колебательное движение во время травления. Его высота меняется в соответствии с выражением (см. рис. 14Б)<sup>38,40,46</sup>:

$$h(t) \cong h_0(t) + \Delta h(t) = h_0(t) - \frac{r(t)q}{2\rho g\gamma^2} \Delta E - \frac{\varepsilon_{liquid}\varepsilon_0}{2\rho g} \Delta E^2, \quad (34)$$

при условии, что амплитуда импульса напряжения  $\Delta E \ll E_0$ .  $\varepsilon_{liquid}$  – диэлектрическая константа электролита,  $q$  – заряд на поверхности электролита.

Воспроизводимость геометрических параметров конусных оптических антенн рассмотренным выше методом составляет более 90% (рис. 16А,Б,В). Изменяя химический состав электролита, скорость перемещения рабочего электрода во время травления, форму импульсов напряжения можно создавать оптические антенны с разной геометрией. В частности, на рисунке 16 приведены примеры электрохимического дизайна оптических антенн: 1) фрактальная антенна (Г), 2) сфера (Д), 3) димер (Е). В отличие от конусных антенн воспроизводимость последних не превышает 50%. Для этих целей предпочтительнее использовать утонение сфокусированным ионным пучком.

## ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОНЫ

Одним из основных механизмов усиления и локализации оптического поля с помощью оптических антенн является резонансное возбуждение волн зарядовой плотности на их мезоскопической поверхности. Однако инициализировать такой резонанс с помощью обычного света невозможно, поскольку волновой вектор плазмона  $k_{pl}$  (или импульс  $p_{pl} = \hbar k_{pl}$ ) больше волнового вектора падающего излучения  $k_0$ <sup>2,4</sup>:

$$k_{pl} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon(\omega)}{\varepsilon_m + \varepsilon(\omega)}} > k_0 \quad (35)$$

где  $\varepsilon_m$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\varepsilon(\omega)$  – комплексная диэлектрическая проницаемость оптической антенны. Для возбуждения плазмона на гра-



нице раздела двух сред – металла и диэлектрика; можно использовать фотон ближнего поля с волновым вектором, совпадающим с волновым вектором плазмона. Альтернативным подходом является создание субволновой решетки на поверхности антенны с периодом  $\Lambda$  и, таким образом<sup>2,47,48</sup>,

$$\mathbf{k}_{pl} = \mathbf{k}_0 + \frac{2\pi m}{\Lambda} \mathbf{n} \quad (36)$$

$\mathbf{n}$  – единичный вектор, перпендикулярный к нормали решетки,  $m = \pm 1, \pm 2, \dots$

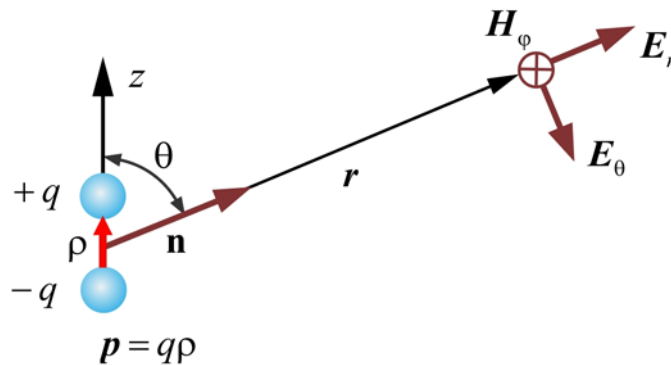


Рис. 17. Осциллирующий диполь, создающий электромагнитное поле в точке с радиус-вектором  $\mathbf{r}$ .

В случае сильно искривленной поверхности – например металлической наночастицы, может возникнуть возвращающая сила, действующая на электроны проводимости. Возникающий при этом резонанс усиливает оптическое поле как внутри наночастицы, так и снаружи – в ее ближней зоне. Такой резонанс называют *локализованным* поверхностным плазмоном, который в отличие от поверхностного плазмона может быть возбужден обычным светом с длиной волны  $\lambda$ . Такая локализация возможна в активном элементе оптической антенны [кончик иглы – для конусной антенны (см. рис. 12Б), зазор – для антенны «галстук-бабочка» (см. рис. 12Г) и т.д.]. Дополнительно на острие конусной антенны напряженность электрического поля сильно возрастает за счет эффекта сингулярности (англ. – «lightning rod effect»). Химический вклад в усиление оп-

тического поля для плазмонных антенн значительно слабее электромагнитного вклада и учитывается только в специальных случаях.

Прежде чем получить выражение для ближнего поля металлической наночастицы, рассмотрим распределение поля для осциллирующего диполя  $\mathbf{p} = q\mathbf{r}$  (см. рис. 17). Полное осциллирующее поле в точке с радиус-вектором  $\mathbf{r}$  определяется как:  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}e^{i\omega t}$  и  $\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}e^{i\omega t}$ , в которых

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left\{ k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n}\mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right\} \quad (37)$$

и

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \left( 1 - \frac{1}{ikr} \right). \quad (38)$$

В сферических координатах (см. рис. 17) уравнения (37) и (38) имеют вид

$$\begin{aligned} E_r &= \frac{pe^{ikr}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left( \frac{2}{r^3} - \frac{2ik}{r^2} \right) \cos\theta, \\ E_\theta &= \frac{pe^{ikr}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} - \frac{k^2}{r} \right) \sin\theta, \\ H_\phi &= -\frac{i\omega pe^{ikr}}{4\pi} \left( \frac{1}{r^2} - \frac{ik}{r} \right) \sin\theta. \end{aligned} \quad (39)$$

Вклады, убывающие как  $r^{-1}$ ,  $r^{-2}$  и  $r^{-3}$ , называют *радиационным*, *индукционным* и *квази-стационарным* членами соответственно. В дальней зоне  $\mathbf{kr} \gg 1$  доминирует только радиационный член, в ближней зоне  $\mathbf{kr} \ll 1$  – квазистационарный член. В промежуточной области  $\mathbf{kr} \sim 1$  необходимо учитывать все вклады. Зоны ближнего и дальнего полей условно можно разделить уравнением

$$(\mathbf{kr})^3 = (\mathbf{kr})^2 = (\mathbf{kr}) = 1, \quad (40)$$

или  $r = \lambda/2\pi$ .

Взаимодействие металлической частицы размером  $2a$  и электромагнитной волны  $\lambda$  при условии, что  $a \ll \lambda$ , может быть рассмотрено в квазистатистическом приближении. (см. рис. 18А). Это значит, что фаза гармонически осциллирующего поля практически не меняется в пределах размеров частицы. Таким образом, можно упростить задачу и рассмотреть частицу в постоянном электрическом поле. Осциллирующий характер поля  $e^{i\omega t}$  учитывается путем его добавления к полученному решению. Следует отметить, что задача рассеяния электромагнитной волны на сферических суб-волновых частицах в общем виде была аналитически решена в работах Ми.<sup>49</sup>

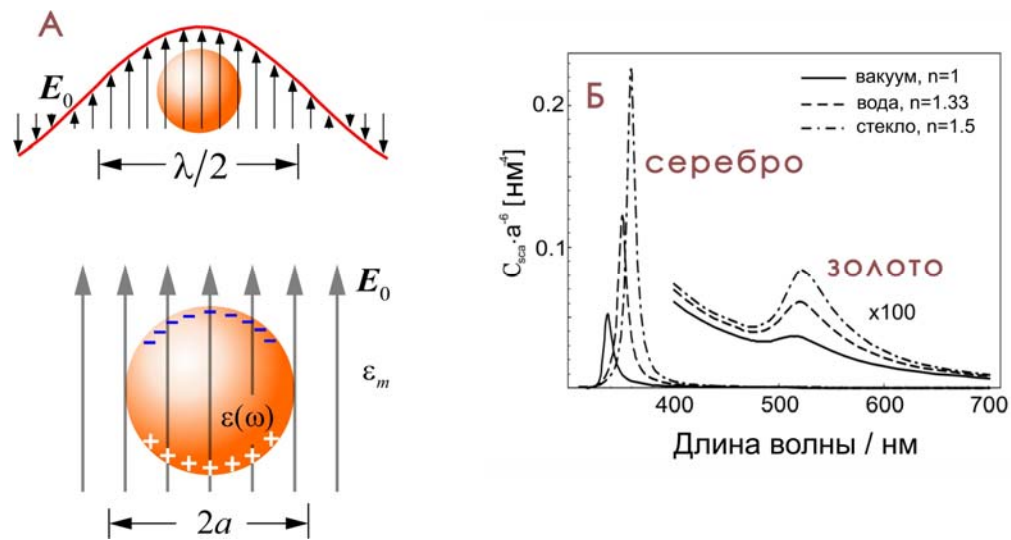


Рис. 18. А – Демонстрация квазистатистического приближения при взаимодействии электромагнитной волны  $\lambda$  и золотой сферической наночастицы с радиусом  $a$ ,  $a \ll \lambda$ ; Б – сечение рассеяния золотой и серебряной наночастицы в разных средах<sup>1</sup>.

Предположим, что электрическое поле направлено вдоль оси  $z$ , т.е.  $\mathbf{E} = E_0 \mathbf{n}_z$ . Диэлектрический отклик частицы, помещенной в изотропную и непоглощающую среду с диэлектрической постоянной  $\epsilon_m > 1$ , описывается комплексной зависящей от частоты диэлектрической функцией  $\epsilon(\omega)$ . Электриче-

ское поле можно вычислить следующим образом:  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ , где  $\Phi$  – электростатический потенциал, который удовлетворяет уравнению Лапласа<sup>1,2</sup>:

$$\nabla^2\Phi = 0. \quad (41)$$

Благодаря азимутальной симметрии, решение уравнения (1) может быть записано в общем виде:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{m=0}^{\infty} (a_m r^m + b_m r^{-(m+1)}) P_m(\cos \theta), \quad (42)$$

где  $P_m(\cos \theta)$  – полиномы Лежандра порядка  $m$ ,  $\theta$  – угол между осью  $z$  и положением вектора  $\mathbf{r}$  (см. рис. 17). Принимая во внимание тот факт, что потенциал является конечным во всем пространстве запишем решение (42) внутри  $\Phi_{in}$  и вне сферы  $\Phi_{out}$  следующим образом:

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m r^m P_m(\cos \theta), \quad (43)$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = \sum_{m=0}^{\infty} (b_m r^m + c_m r^{-(m+1)}) P_m(\cos \theta)$$

Коэффициенты  $a_m$ ,  $b_m$  и  $c_m$  могут быть найдены из граничных условий при  $r \rightarrow \infty$  и  $r = a$ . Поскольку при  $r \rightarrow \infty$  существует только внешнее поле, то  $\Phi_{out} = -E_0 z = -E_0 r \cos \theta$ . Таким образом,  $b_1 = -E_0$  и  $b_m = 0$  для  $m \neq 1$ . Оставшиеся коэффициенты  $a_m$  и  $c_m$  следуют из равенства тангенциальных компонент электрического поля при  $r = a$ :

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} \quad (44)$$

и равенства нормальных компонент вектора смещения электрического поля

$$-\varepsilon_m \varepsilon(\omega) \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\varepsilon_m \varepsilon(\omega) \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial r} \Big|_{r=a}. \quad (45)$$

Из условий (44) и (45) нетрудно получить:  $a_m = c_m = 0$   $m \neq 1$ . Вычисляя  $a_1$  и  $c_1$ , запишем решение (41) в виде

$$\Phi_{in}(r, \theta) = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta, \quad (46)$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (47)$$

Последнее выражение можно интерпретировать как суперпозицию внешнего поля и поля диполя  $\mathbf{p}$ , помещенного в центр сферы (см. рис. 17) и переписать его в виде:

$$\Phi_{out}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3}, \quad (48)$$

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0. \quad (49)$$

Таким образом, внешнее поле  $\mathbf{E}_0$  индуцирует дипольный момент внутри сферы  $\mathbf{p} = \varepsilon_0\varepsilon_m\alpha\mathbf{E}_0$ , где мы ввели поляризуемость сферической наночастицы

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (50)$$

Этот важный результат совпадает с известным выражением Клаузиса-Мозотти.<sup>2,50</sup> Поляризуемость (50) демонстрирует резонансное поведение при условии

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \quad (51)$$

и  $\text{Im}[\varepsilon(\omega)] \rightarrow 0$ . Уравнение (51) называют *условием Фрёлыха*, а возбуждаемую моду – дипольным поверхностным плазмоном металлической наночастицы. Если металлическая частица описывается формулой Друде<sup>2,50</sup>

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (52)$$

то резонансное условие (51) выполняется при  $\omega_0 = \omega_p / \sqrt{3}$ , где  $\omega_p$  – плазменная частота,  $\gamma$  – частота столкновения электронов. Из уравнения (51) следует, что резонансная частота зависит от диэлектрической проницаемости окружающей

среды. При увеличении последней резонансная частота смещается в красную сторону.

Распределение электрического поля внутри и вне сферической наночастицы может быть получено из (46) и (47):

$$\mathbf{E}_{in} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0, \quad (53)$$

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_0 + \frac{3n(np) - p}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3}. \quad (54)$$

Дипольное усиление электрического поля в золотой сфере диаметром 30 нм показано на рис. 19А. Моделирование было выполнено в программной среде Lumerical FDTD ([www.lumerical.com](http://www.lumerical.com)). На практике вместо такой наносферы используется конусная золотая наноантенна (см. рис. 19Б).

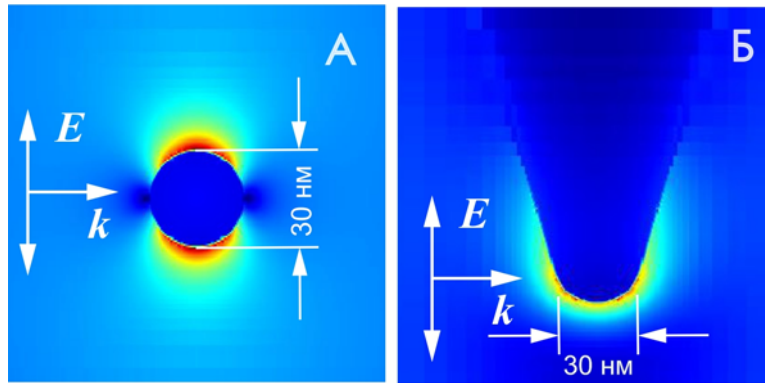


Рис. 19. Распределение ближнего оптического поля вблизи золотой сферической наночастицы диаметром 30 нм (А) и конусной золотой антенны с диаметром 30 нм (Б).

Важно отметить, что уравнения (53) и (54) идентичны уравнению (37) в приближении  $kr \ll 1$ , т.е. соответствуют квазистационарному решению. Ближнее оптическое поле по своей природе является электрическим, поскольку магнитное поле масштабируется с помощью множителя  $kr/Z_\omega$ .

Резонансное поведение плазмонной наночастицы приводит к следующим закономерностям для сечения рассеяния и поглощения света<sup>1,2</sup>

$$C_{sc} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2, \quad (55)$$

$$C_{abs} = k \operatorname{Im}(\alpha) = 4\pi k a^3 \operatorname{Im} \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right). \quad (56)$$

В частности, для субволновых частиц эффективность поглощения, которая масштабируется как  $a^3$ , доминирует над поглощением, которое изменяется с радиусом частицы как  $a^6$ . Рисунок 18Б показывает резонансное поведение сечения рассеяния для золотых и серебряных наночастиц в разных средах. Увеличение показателя преломления окружающей среды не только смещает плазмонный резонанс в красную область, но и дает дополнительный вклад в усиление рассеянного поля.

## ГИГАНТСКОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Стремительное развитие оптических антенн связано с явлением гигантского комбинационного рассеяния света, которое было открыто в 1974 г. группой Мартина Флейчмана (Martin Fleischmann).<sup>51,52</sup> Изучая характеристические линии комбинационного рассеяния света пиридина было обнаружено их аномально гигантское усиление – на несколько порядков. Несмотря на то, что до сих пор не существует теории, объясняющей механизм усиления оптического поля, эмпирически было установлено, что причиной этого эффекта являются наноразмерные частицы серебра на поверхности подложки, которые резонансно взаимодействуют с молекулами пиридина (см. рис. 20). Такое явление получило название SERS-эффекта (англ. аббр. – «Surface-Enhanced Raman Scattering»). Несмотря на высокую чувствительность (на уровне одной молекулы) этого метода, он не обеспечивает высокое пространственное разрешение, поскольку собирает свет с площади лазерной перетяжки ( $\sim \lambda^2$ ). С открытием этого явления метод комбинационного рассеяния света стал мощным инструментом в оптической спектроскопии, поскольку его сечение рассеяния достига-

ет значений:  $10^{-16} \div 10^{-14} \text{ см}^2$  (например, для нормального комбинационного рассеяния света  $\sim 10^{-30} \text{ см}^2$ , для флуоресценции  $\sim 10^{-16} \text{ см}^2$ ). Дальнейшее развитие этого метода привело к открытию TERS-эффекта (англ. аббр. «Tip-Enhanced



Рис. 20. Механизм усиления оптического поля с помощью шероховатой металлической поверхности (SERS-эффект).

Raman Scattering»), в котором вместо шероховатой металлической подложки использовалась конусная золотая антенна, освещаемая, например, сильно-сфокусированным ( $NA > 1$ ) лазерным светом (см. рис. 21). Такая конфигурация является оптимальной для прозрачных образцов. Для непрозрачных образцов (часто речь идет о непрозрачных подложках) используют другие схемы возбуждения – боковую засветку или освещение со стороны образца. В инвертированной конфигурации, показанной на рисунке 21, для получения полного изображения исследуемого объекта необходимо выполнить сканирование антенной по образцу. Однако на практике сканирование обычно выполняется самим образцом, поскольку антенна «жестко» связана с лазерным пучком. Это необходимо для поддержания резонансной накачки активного элемента антенны и генерации локализованного поверхностного плазмона. SERS и TERS эффекты с физической точки зрения эквиваленты и представляют собой альтернативные подходы усиления оптического поля.



Для того чтобы понять эффект усиления оптического поля, рассеиваемого молекулой в присутствии антенны (см. рис. 22), рассмотрим молекулу с поляризуемостью  $\tilde{\alpha}$  и наведенным дипольным моментом  $p(\omega_R)$  в точке  $r_0$ :

$$p(\omega_R) = \tilde{\alpha}(\omega, \omega_R)[E_{\text{inc}}(r_0, \omega) + E_{\text{sc}}(r_0, \omega)], \quad (57)$$

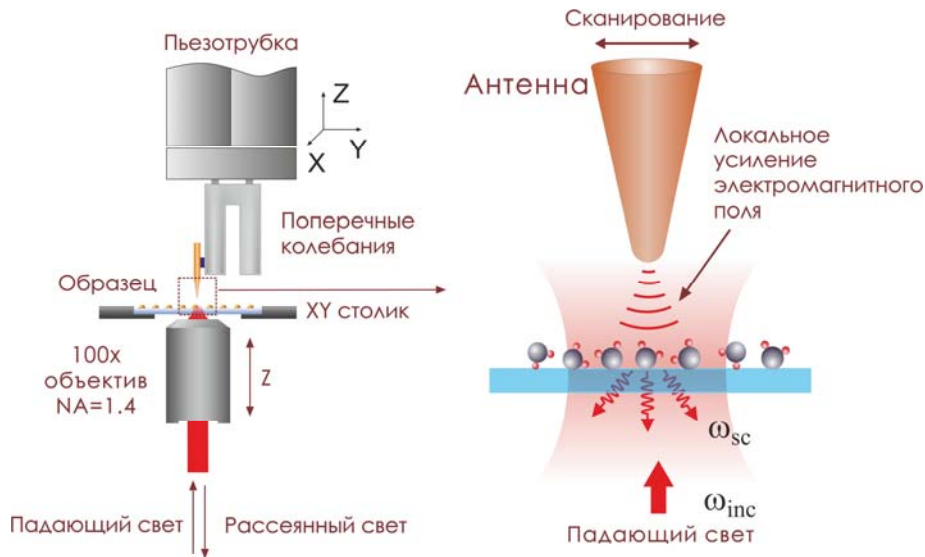


Рис. 21. Реализация TERS эффекта в инвертированной оптической конфигурации.

где  $\omega$  – частота внешнего поля  $E_{\text{inc}}$ ,  $\omega_R$  – частота, сдвинутая на частоту колебания молекулы  $\omega_{\text{vib}}$ , т.е.:  $\omega_R = \omega \pm \omega_{\text{vib}}$ . Другими словами, мы имеем дело с неупругим рассеянием света. Из выражения (57) следует, что молекула одновременно взаимодействует с внешним полем  $E_{\text{inc}}(r_0, \omega)$  так, как если бы не было антенны, и с рассеянным полем антенны  $E_{\text{sc}}(r_0, \omega)$ . Предположим, что рассеянное поле линейно зависит от падающего поля, тогда:

$$E_{\text{sc}}(r_0, \omega) = f_1(\omega)E_{\text{inc}}(r_0, \omega), \quad (58)$$

где  $f_1(\omega)$  – коэффициент усиления оптического поля, который в общем случае зависит от частоты падающего излучения.

Электрическое поле, излучаемое наведенным дипольным моментом  $\mathbf{p}(\omega_R)$  в точке  $\mathbf{r}_\infty$ , может быть представлено через диадную функцию Грина  $\vec{G}(\mathbf{r}_\infty, \mathbf{r}_0)$  (в общем случае это тензор) следующим образом<sup>1</sup>:

$$\mathbf{E}_{sc}(\mathbf{r}_\infty, \omega_R) = \frac{\omega_R^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{G}(\mathbf{r}_\infty, \mathbf{r}_0) \mathbf{p}(\omega_R) = \frac{\omega_R^2}{\epsilon_0 c^2} [\vec{G}_0(\mathbf{r}_\infty, \mathbf{r}_0) + \vec{G}_{sc}(\mathbf{r}_\infty, \mathbf{r}_0)] \mathbf{p}(\omega_R). \quad (59)$$

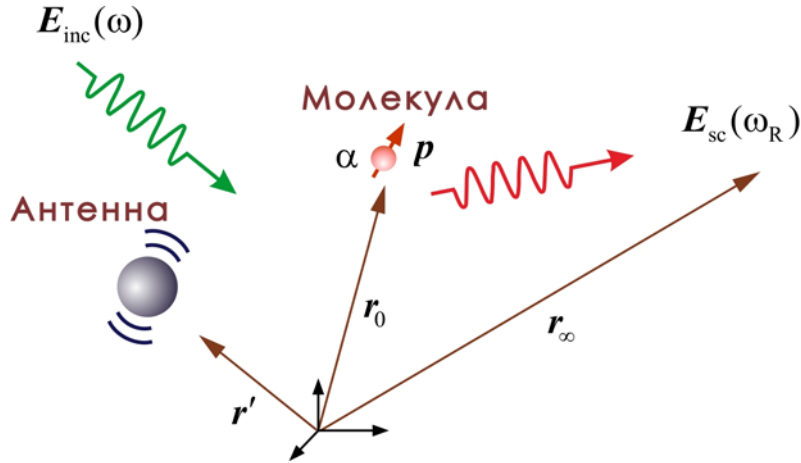


Рис. 22. Общая схема рассеяния света в системе антенна-молекула.

Функция Грина представлена в виде двух слагаемых  $\vec{G}_0(\mathbf{r}_\infty, \mathbf{r}_0)$  и  $\vec{G}_{sc}(\mathbf{r}_\infty, \mathbf{r}_0)$ , которые соответствуют распространению излучения из точки  $\mathbf{r}_0$  в точку  $\mathbf{r}_\infty$  без и с антенной. Физический смысл функции Грина заключается в том, что она учитывает свойства среды при прохождении излучения из точки  $\mathbf{r}_0$  в точку  $\mathbf{r}_\infty$  от точечного источника, описываемого дельта-функцией  $\delta(|\mathbf{r}_\infty - \mathbf{r}_0|)$  (в спектроскопии функцию Грина часто называют *аппаратной* функцией, в радиофизике – *передаточной* функцией). По аналогии с (58) можно предположить, что рассеянное поле усиливается как:

$$\vec{G}_{sc}(\mathbf{r}_\infty, \mathbf{r}_0) = f_2(\omega_R) \vec{G}_0(\mathbf{r}_\infty, \mathbf{r}_0), \quad (60)$$

где  $f_2(\omega)$  – коэффициент усиления рассеянного поля, который зависит от модулированной частоты  $\omega_R$ . Подставляя (57) в (59) и учитывая, что  $I \sim |E|^2$ , мы получаем:

$$I(r_\infty, \omega_R) = \frac{\omega_R^4}{\varepsilon_0^2 c^4} I_0(r_0, \omega) |[1 + f_2(\omega_R)] \tilde{G}(r_\infty, r_0) \tilde{\alpha}(\omega, \omega_R) [1 + f_1(\omega)]|^2. \quad (61)$$

Таким образом, интенсивность рассеянного света линейно зависит от интенсивности падающего излучения  $I_0(r_0, \omega)$  с коэффициентов пропорциональности:

$$F = |[1 + f_1(\omega)][1 + f_2(\omega_R)]|^2. \quad (62)$$

В отсутствии антенны (см. рис. 22) этот коэффициент равен 1, т.е.  $f_1(\omega) = f_2(\omega_R) = 0$ . С другой стороны, антенна обычно создает сильные

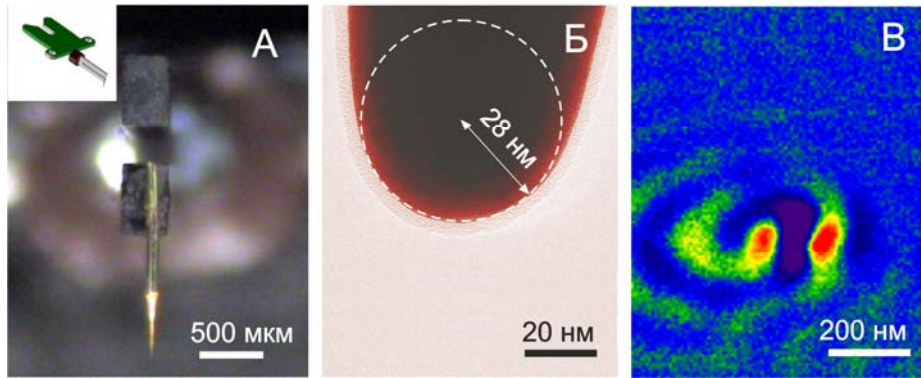


Рис. 23 А – конусная золотая оптическая антенна, приклеенная на кварцевый резонатор, Б – электронное изображение кончика конусной антенны, В – конфокальное оптическое изображение при сканировании золотой антенны по фокальному лазерному пятну.

оптические поля и, следовательно,  $f_1, f_2 \gg 1$ , поэтому выражение (62) можно переписать в виде

$$F = |f_1(\omega) f_2(\omega_R)|^2. \quad (63)$$

Учитывая тот факт, что  $\omega_R \approx \omega$ , окончательно коэффициент усиления оптического поля может быть представлен

$$F \approx |f_1(\omega)|^4 = \left| \frac{E_{sc}(\omega)}{E_{inc}(\omega)} \right|^4. \quad (64)$$

Однако, до сих пор, закон усиления оптического поля в четвертой степени не подтвержден экспериментально. Как правило, наблюдается квадратичное поведение усиления. Это значит, что оптическая антенна в основном усиливает внешнее поле, а не рассеянное. Такое поведение характерно, например, для флуоресценции молекул с высоким квантовым выходом,  $\mu = N_{rad}/N_{abs} < 1$  ( $N_{rad}$  и  $N_{abs}$  – число испущенных и поглощенных системой фотонов). В самом деле, наличие антенны вблизи молекулы не может дополнительно увеличить число излучаемых фотонов, поэтому эффективность усиления оптического поля должна заметно возрасть для излучателей с малым квантовым выходом, т.е.  $\mu \ll 1$ .

На рис. 23А показана золотая конусная антенна, приклеенная к ножке кварцевого резонатора ( $\sim 32$  кГц). На вставке приведен общий вид модели детектора – кварцевого резонатора. Электронное изображение активного элемента антенны приведено на рис. 23Б, радиус кривизны кончика иглы равен  $\sim 28$  нм. Для того, чтобы «связать» антенну с лазерным полем, необходимо просканировать антенну по площади лазерной перетяжки. Для сильно сфокусированного линейно-поляризованного света на краях фокального пятна появляются продольные компоненты электрического поля  $E_{||}$ , которые направлены вдоль волнового вектора  $k_z$ , т.е.  $E_{||} \uparrow k_z$ . Для возбуждения локализованных поверхностных плазмонов необходимо, чтобы направление электрического поля совпадало с осью антенны. Оптическая визуализация продольных мод электрического поля приведена на рис. 23В. Эти моды ориентированы вдоль направления поляризации лазерного света. Для проведения TERS-измерений можно позиционировать антенну в одну из этих мод. Очень важно, чтобы во время экспери-

мента относительное расположение антенны и продольной моды не менялось. Такое обычно происходит из-за теплового дрейфа электронных компонент системы управления зондом и пьезостоликом (см. рис. 21).

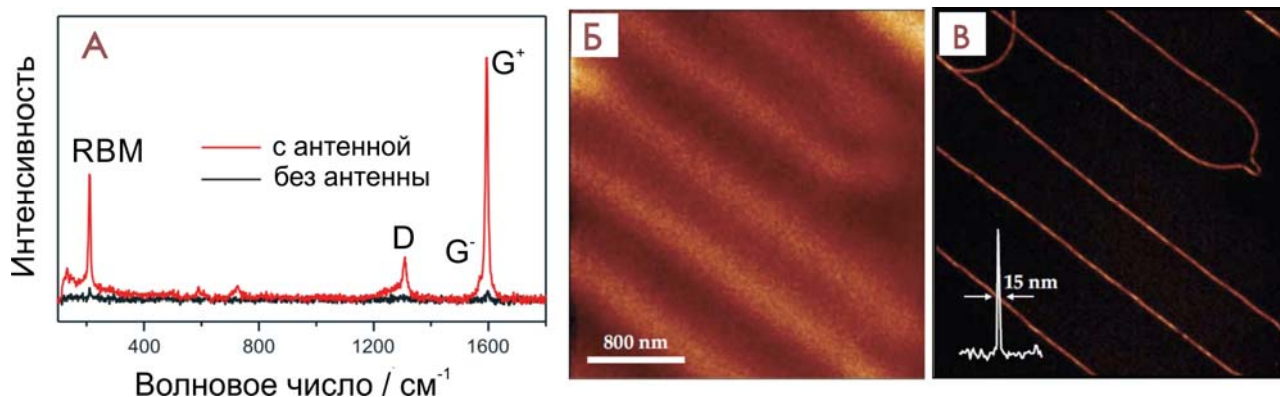


Рис. 24 А – Раман-спектры одностенной углеродной нанотрубки с и без золотой антенны, Б – конфокальное изображение углеродных нанотрубок<sup>8</sup>, В – TERS-изображение углеродных нанотрубок<sup>8</sup>.

После выполненной настройки антенны относительно лазерного пучка можно проводить эксперименты по TERS спектроскопии и микроскопии. На рис. 24А показаны спектры комбинационного рассеяния света углеродной одностенной нанотрубки с и без золотой антенны. Усиление интенсивности, оцениваемое как отношение интенсивностей линии с  $I_{\text{near}}$  и без  $I_{\text{far}}$  антенны, т.е.

$$F = \frac{I_{\text{near}}(\omega_R)}{I_{\text{far}}(\omega_R)}, \quad (65)$$

для  $RBM$  ( $210 \text{ cm}^{-1}$ ),  $D$  ( $1340 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $G^+$  ( $1590 \text{ cm}^{-1}$ ) мод составляет  $\sim 17$ ,  $30$  и  $37$ , соответственно. Таким образом, мы наблюдаем неоднородное усиление для разных мод колебаний нанотрубки. До сих пор этому эффекту не дано объяснение. Иногда вместо формулы (66) используют оценку с геометрическим фактором:

$$F = \frac{I_{\text{near}}(\omega_R)}{I_{\text{far}}(\omega_R)} \frac{S_{\text{far}}}{S_{\text{near}}}, \quad (66)$$

где  $S_{\text{near}} = \pi\rho^2$  ( $\rho$  – радиус кривизны кончика антенны) и  $S_{\text{far}} = \pi\lambda^2/4$  ( $\lambda$  – длина волны падающего излучения). Например, для длины волны излучения  $\lambda = 632.8$  нм и конусной антенны с радиусом кривизны  $\rho = 12$  нм, форм-фактор равен  $S_{\text{far}}/S_{\text{near}} \approx 695$ . Усиление вышеуказанных мод составит:  $\sim 10^4$  ( $RBM$ ),  $\sim 2 \cdot 10^4$  ( $D$ ) и  $\sim 2.5 \cdot 10^4$  ( $G^+$ ). Таким образом, оценка усиления по формуле (65) отличается от (66) на три порядка. На это нужно всегда обращать внимание, чтобы избежать неправильных оценок усиления оптического поля вблизи наноантенн.

Конфокальное оптическое изображение углеродных нанотрубок приведено на рис. 24Б. Как следует из рисунка, пространственное разрешение достигает предельного значения для оптической микроскопии:  $\sim \lambda/2$ . TERS изображение углеродных нанотрубок на воздухе в режиме нормальных сил демонстрирует субволновое пространственное разрешение:  $\sim \lambda/40$ , т.е.  $\sim 15$  нм.

В заключение следует отметить, что на сегодняшний день оптические антенны играют ключевую роль в синтезе тонко-пленочных наноструктурированных оптических метаматериалов и создании на их основе: металинз, светофильтров, поглощающих поверхностей и т.д., которые уже нашли широкое применение в оптоэлектронике и прикладной фотонике. Кроме того, оптические антенны формируют элементную базу для разработки и внедрения нано-размерных оптических устройств таких как: однофотонные источники света, фотонные диоды, плазмонные волноводы и системы субволновой регистрации инфракрасного излучения.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Можно ли наблюдать явление дифракции при нормальном падении плоской волны на решетку, период которой сравним с длиной волны света?
2. Выведите формулу (4) и оцените расстояние, на котором затухает электрическое поле от границы раздела двух сред – стекло/воздух, если свет с длиной волны  $\lambda = 550$  нм испытывает полное внутреннее отражение при угле падения  $42^\circ$ .
3. Назовите основные параметры оптических антенн.
4. В чем заключается физический механизм преодоления дифракционного предела Аббе?
5. Выведите формулу (8) и оцените насколько измениться полная мощность излучения осциллирующего диполя, в окрестности которого находится оптическая антенна с характеристическим размером 50 нм.
6. Что такое оптическая антенна и какие типы антенн вы знаете?
7. Является ли ближнее оптическое поле поперечным и оцените импульс фотона ближнего поля, если он локализован на расстоянии 10 нм?
8. Можно ли возбудить поверхностный плазмон на металлической поверхности при ее освещении светом? Условие пространственного синхронизма.
9. Что такое гигантское комбинационное рассеяние света? Сравните сечение рассеяния гигантского комбинационного рассеяния света с сечением нормального и резонансного комбинационного рассеяния света и флуоресценции.

10. В чем заключается физико-химический механизм травления золотой проволоки в растворе соляной кислоты? Почему образуется конус в результате травления?
11. Что такое поверхностный плазмон и каковы механизмы его генерации?
12. Вывести дисперсионное выражение для поверхностного плазмона и оценить его параметры: длину волны, локализацию и затухание?
13. Объясните механизм преобразования локализованной моды в бегущую волну с помощью оптической антенны.
14. Оцените эффект усиления комбинационного рассеяния света.
15. Выведите формулу для поляризуемости металлической сферы в квазистатическом приближении.
16. В чем заключается эффект Парселла? Какой механизм усиления и тушения флуоресценции в присутствии оптической антенны?
17. Выведите формулу для сечения экстинкции оптического поля плазмонной наночастицы.
18. Чем определяется пространственное разрешение в нанооптике?
19. Выведите резонансное условие Фрёлиха. Как влияет окружающая среда на плазмонный резонанс металлических наночастиц?
20. Вычислите вектор Пойтинга для затухающей электромагнитной волны с волновым вектором  $k_z = i|z|$  в направлении  $z$ .
21. Получите выражение для усиления комбинационного рассеяния света.
22. Какой физической смысл функции Грина?
23. Объясните механизм гигантского комбинационного рассеяния света.
24. Чем отличаются SERS и TERS эффекты?



25. Выведите фактор усиления оптического сигнала в спектроскопии комбинационного рассеяния.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Novotny L., Hecht B., *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, 2012, Second Edition, p. 545.
- [2] Maier S.A., *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, 2010, p. 223.
- [3] Prasad P.N., *Nanophotonics*, John Wiley & Sons, Inc., 2004, p. 414.
- [4] Kawata S. (Ed.), *Near-field optics and surface plasmon polaritons*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001, p. 210.
- [5] Краснок А.Е., Максимов И.С., Денисюк А.И., Белов П.А., Мирошниченко А.Е., Симовский К.Р., Кившарь Ю.С., *УФН*, 2013, т. 183, №6, -с.561.
- [6] Courjon D., *Near-field microscopy and near-field optics*, Imperial College Press, 2003, p. 316.
- [7] Климов В.В., *Наноплазмоника*, М.:Физматлит, 2 изд., 2010, с. 480.
- [8] Novotny L., van Hulst N., *Nature Photonics*, 2011, vol. 5, no. 2, pp. 83–90.
- [9] Arango F.B., Kwardin A., Koenderink A.F., *ACS Nano*, 2012, vol. 6, no.11, pp.10156-10167.
- [10] Bharadwaj P., Deutsch B., Novotny L., *Adv. Opt. Photonics*, 2009, vol. 1, no. 3, p. 438.
- [11] Muhlschlegel P., Eisler H.-J., Martin O.J.F., Hecht B., Pohl D.W., *Science*, 2005, vol. 308, p.1607.
- [12] Novotny L., *Physics today*, 2011, pp. 47–52.
- [13] Zhang R., Zhang Y., Dong Z. C., Jiang S., Zhang C., Chen L. G., Zhang L., Liao Y., Aizpurua J., Luo Y., Yang J. L., Hou J. G., *Nature Nanotechnol.*, 2013, vol. 498, no. 7452, pp. 82–6.
- [14] Greffet J.-J., Laroche M., Marquier F., *Phys. Rev. Lett.*, 2010, vol. 105, no. 11, p. 117701.
- [15] Anger P., Bharadwaj P., Novotny L., *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 96, no. 11, p. 113002.
- [16] Schmidt D.A., Kopf I., Brundermann E., *Laser Photonics Rev.*, 2012, vol. 6, No. 3., pp. 296-332.
- [17] Hartschuh A., Beversluis M. R., Bouhelier A., Novotny L., *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, 2004, vol. 362, no. 1817, pp. 807–19.

- [18] Keller O., *Quantum Theory of Near-Field Electrodynamics*, Springer, 2011, p. 667.
- [19] Shalaev V., Douketis C., Haslett T., Stuckless T., and Moskovits M., *Phys. Rev. B*, 1996, vol. 53, no. 16, pp. 11193–11206.
- [20] Beversluis M., Bouhelier A., Novotny L., *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 68, no. 11, p. 115433.
- [21] Karrai K., Lorenz X., Novotny L., *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 77, no. 21, p. 3459.
- [22] Huang J.-S., Feichtner T., Biagioni P., Hecht and B., *Nano Lett.*, 2009, vol. 9, no. 5, pp. 1897–902.
- [23] Pohl D. W., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, vol. 362, pp. 701-717.
- [24] Anderson N., Bouhelier A., Novotny L., *J. Opt. A Pure Appl. Opt.*, 2006, vol. 8, no. 4, pp. S227–S233.
- [25] Juan M. L., Righini M., Quidant R., *Nature Photonics*, 2011, vol. 5, no. 6, pp. 349–356.
- [26] Knight M. W., Sobhani H., Nordlander P., Halas N. J., *Science*, 2011, vol. 332, no. 6030, pp. 702–4.
- [27] Chen R., Li D., Hu H., Zhao Y., Wang Y., Wong N., Wang S., Zhang Y., Hu J., Shen Z., Xiong Q., *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, no. 7, pp. 4416–4422.
- [28] Pohl D.W., Rodrigo S.G., Novotny L., *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 98, no. 2, p. 023111.
- [29] Ren B., Picardi G., Pettinger B., *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, vol. 75, no. 4, p. 837.
- [30] Bonaccorso F., Calogero G., Di Marco G., Maragò O. M., Gucciardi P.G., Giorgianni U., Channon K., Sabatino G., *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, vol. 78, no. 10, p. 103702.
- [31] Qian G., Saha S., Lewis K. M., *Rev. Sci. Instrum.*, 2010, vol. 81, no. 1, p. 016110.
- [32] Hodgson P.A., Wang Y., Mohammad A.A., Kruse P., *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, vol. 84, no. 2, p. 026109.
- [33] Gingery D., Bühlmann P., *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, vol. 78, no. 11, p. 113703.
- [34] Lopes M., Toury T., de La Chapelle M. L., Bonaccorso F., Gucciardi P. G., *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, vol. 84, no. 7, p. 073702.
- [35] Xu G., Liu Z., Xu K., Zhang Y., Zhong H., Fan Y., Huang Z., *Rev. Sci. Instrum.*, 2012, vol. 83, no. 10, p. 103708.

- [36] Kharintsev S.S., Rogov A.M., Kazarian S.G., *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, vol. 84, no. 9, p. 093106.
- [37] Eligal L., Culfaz F., McCaughan V., Cade N.I., Richards D., *Rev. Sci. Instrum.*, 2009, vol. 80, no. 3, p. 033701.
- [38] Kharintsev S.S., Hoffmann G.G., Fishman A.I., Salakhov, M.Kh., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, vol. 46, p. 145501.
- [39] Dickmann K., Demming F., Jersch J., *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, vol. 67, No. 3, pp. 845–846.
- [40] Kharintsev S.S., Noskov A.I., Hoffmann G.G., Loos J., *Nanotechnology*, 22 025202, 2011.
- [41] Blom T., Welch K., Strømme M., Coronel E., Leifer K., *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, no. 28, p. 285301.
- [42] Weber-Bargioni A., Schwartzberg A., Schmidt M., Harteneck B., Ogletree D. F., Schuck P. J., Cabrini S., *Nanotechnology*, 2010, vol. 21, no. 6, p. 065306.
- [43] Mangold M.A., Weiss C., Dirks B., Holleitner A.W., *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 98, no. 24, p. 243108.
- [44] D. F. James, “The meniscus on the outside of a small circular cylinder,” *J. Fluid Mech.*, vol. 63, no. 04, p. 657, Mar. 2006.
- [45] Qu D., Imeglio J. D. I., *Advances in Colloid and Interface Science*, 1994, vol. 48, pp. 141-150.
- [46] Joffre G., Prunet-Foch B., Berthomme S., Cloupeau M., *J. Electrostat.*, 1982, vol. 13, pp. 151–165.
- [47] Ropers C., Neacsu C.C., Elsaesser T., Albrecht M., Raschke M.B., Lienau C., *Nano Lett.*, 2007, vol. 7, no. 9, pp. 2784–8.
- [48] Park S., Won H.S., Lee G., Song S.H., Oh C.H., Kim P.S., *J. Korean Phys Soc.*, 2005, vol. 46, no. 2, pp. 492–497.
- [49] Lee R. L., *Appl. Opt.*, 1998, vol. 37, no. 9, pp. 1506–19.
- [50] Ашкрофт Н, Мермин Н. , *Физика твердого тела*, М:Мир, 1979, с. 824.
- [51] Champion A., Kambhampati P., Harris C., *Chem. Soc. Rev.*, 1998, vol. 27, pp. 241–250.
- [52] Tian Z., Ren B., Wu D., *J. Phys. Chem B*, 2002, vol. 106, no. 37, pp. 9464-9483.

*Учебное издание*

**Харинцев Сергей Сергеевич**

**Оптические антенны**

Подписано в печать 20.04.2015.

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Формат 60х84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. .

Тираж экз. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нухина, 1/37  
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28